ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 MAI 1933.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES RICHET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **H. ter Meulen**, membre de l'Académie des Sciences d'Amsterdam, qui assiste à la séance.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur l'observation de l'éclipse totale de Soleil du* 31 *août* 1932. Note de MM. **A. de La Baume Pluvinel** et **D. Barbier**.

Nous avons observé la dernière éclipse totale de Soleil à Louiseville, au Canada. Dans cette localité, située à mi-chemin environ entre Québec et Montréal, la durée de la totalité était de 100 secondes. Le jour de l'éclipse, le ciel a été dégagé dans la matinée, mais il a commencé à se couvrir progressivement un peu avant le phénomène, et le premier contact a été observé au travers des nuages. Au moment de la totalité, le ciel était encore assez nuageux, mais, fort heureusement, le Soleil éclipsé s'est trouvé dans une éclaircie, de sorte que la totalité a pu être observée dans de bonnes conditions. Peu après, le ciel s'est complètement couvert.

Les instruments employés étaient presque tous montés sur un même pied équatorial. Les principales observations que nous avons pu faire ont été les suivantes :

1° Un coronographe, dont la partie optique consistait en un objectif photographique de $0^{m},10$ de diamètre associé à une lentille divergente amplificatrice, donnait une image du Soleil de 38^{mm} de diamètre. Deux plaques Lumichromes Lumière ont été exposées pendant la totalité. Les temps de pose ont été de 15 et de 75 secondes. Les photographies

montrent aux pôles du Soleil des aigrettes courtes nettement délimitées et, dans les zones des taches, des panaches plus ou moins étendus. L'un d'eux, dans la partie nord-est du Soleil est visible jusqu'à 40′ du bord solaire ; deux autres, du côté ouest, sont moins étendus mais plus larges. Cette forme de la couronne, dite du minimum d'activité solaire, s'observe fréquemment plusieurs années avant et après la date du minimum des taches. Rappelons que le prochain minimum est attendu en 1934.

Les opacités des différents points de l'un des clichés de la couronne ont été mesurées à l'aide de l'opacimètre de M. Jules Baillaud. Ces mesures ont été conduites de manière à déterminer les points du cliché présentant une même densité donnée. On a pu ainsi tracer six courbes passant par des points d'égale densité. Ces courbes sont aussi, nécessairement, des courbes isophotes. Les densités ont été converties en éclairements grâce à la connaissance de la courbe caractéristique de noircissement de la plaque photographique. En prenant pour unité la brillance du fond du ciel, les éclairements des six lignes isophotes ont été : 2,08 ; 2,87 ; 4,56 ; 11,4 ; 28,07 ; 72,3.

2° Trois spectrographes à fente ont été employés pour l'étude du spectre de la couronne solaire. Le spectrographe le plus lumineux, à un prisme, a donné le meilleur résultat. Une seule pose a été faite pendant la durée de la totalité. La fente était dirigée suivant le diamètre du Soleil perpendiculaire à la ligne des pôles. Chaque bord du Soleil a donné un spectre consistant en un spectre continu sillonné de raies d'émission. La distribution de la lumière dans le spectre continu paraît être la même que dans le spectre solaire. Ce spectre continu s'étend de la raie H_α à la raie H_η et, entre ces deux raies, la longueur du spectre est de 60^{mm}.

Aux deux bords du Soleil on constate la présence de deux raies dont l'origine est essentiellement coronale. Ce sont la raie verte $\lambda 5303$ et la raie rouge $\lambda 6374$. La première est visible jusqu'à 5′ du bord du Soleil et la seconde jusqu'à 3′ ; elles s'étendent plus loin du bord solaire que le spectre continu. La raie verte est plus intense que la raie rouge : si l'on désigne par 10 l'éclat de la première, on peut estimer à 7 l'éclat de la seconde.

En outre des raies essentiellement coronales, on constate la présence d'un grand nombre de raies chromosphériques. Ces dernières sont beaucoup plus nombreuses au bord Est qu'au bord Ouest, ce qui tient sans doute à ce qu'une partie plus basse de la couronne a été découverte au bord Est, c'est-à-dire au commencement de la totalité qu'à la fin. Sur le spectre du bord Est on compte 25 raies chromosphériques, tandis qu'au bord Ouest on ne peut identifier que les raies de l'hydrogène et D_3.

Le spectre de chaque bord du Soleil a été examiné au microphotomètre enregistreur de M. D. Chalonge. On a pu mettre ainsi en évidence des raies chromosphériques noyées dans le spectre continu et que l'on ne peut pas distinguer directement. Un autre fait a été constaté : au bord Est, là où les raies sont les plus nombreuses, toutes les raies sont brillantes et constituent un spectre d'émission, mais à l'autre bord un grand nombre de raies sont renversées et appartiennent à un spectre d'absorption. Ce fait se manifeste surtout entre les longueurs d'onde λ 490 et λ 530. On a pu aussi, grâce à l'emploi du microphotomètre, constater la présence de la raie tellurique de la vapeur d'eau λ 628.

3° Deux spectrographes à prisme-objectif ont été employés. L'un d'eux, dont l'optique était en spath et quartz, a donné un spectre s'étendant de λ 310 à λ 590. L'obturateur ayant été fermé un peu tard, après le deuxième contact, un mince croissant solaire a donné un spectre de Fraunhofer occupant une bande centrale dans le spectre, tandis que, de chaque côté de cette bande, on a obtenu des anneaux monochromatiques produits par les radiations de la partie basse de la chromosphère, c'est-à-dire le spectre éclair. Aucun de ces anneaux chromosphériques ne peut être attribué à de la matière coronale.

4° Nous avons jugé intéressant de mesurer l'intensité lumineuse globale de la couronne afin d'apporter une contribution à l'étude de la variation que présente cette intensité d'une éclipse à l'autre. Étant donné qu'il est difficile de faires des mesures photométriques visuelles pendant la courte durée de la phase totale, nous avons employé des photomètres photographiques, de sorte que c'est l'éclat actinique de la couronne que nous avons mesuré.

Un premier photomètre consistait en une chambre photographique dont l'objectif avait été remplacé par un diaphragme à ouverture circulaire. Le diamètre de cette ouverture était calculé de manière que tous les points d'une petite plage de la plaque photographique recevaient directement la lumière provenant d'un cercle de 1°,5 de diamètre découpé dans le ciel, concentriquement à la couronne. Afin de tenir compte de l'éclairement général du ciel, qui se superposait à la lumière propre de la couronne, plusieurs plages de la plaque photographique contiguës à celle qui recevait la lumière de la couronne ont été exposées à des parties du ciel extérieures à la couronne, mais voisines de celle-ci. Des expériences analogues ont été faites dans des conditions semblables sur la pleine Lune au mois de décembre dernier. L'opacité des plages des plaques photographiques a été mesurée et, après avoir apporté aux résultats toutes les corrections que

nous avons jugé nécessaires, nous avons trouvé, pour l'éclat total de la couronne solaire, 0,80, l'éclat de la pleine Lune étant pris pour unité. Ce résultat est en bon accord avec les déterminations faites pendant les éclipses précédentes par divers observateurs.

5° Un autre instrument pour mesurer l'éclat global de la couronne a été employé pendant l'éclipse par l'un de nous. Étant donné que Jupiter était très voisin du Soleil pendant la totalité, nous avons jugé intéressant de comparer l'éclat de la couronne à celui de cette planète dont l'éclat était supposé connu. Nous nous affranchissions ainsi d'une source de comparaison terrestre et de l'absorption de la lumière par notre atmosphère.

L'instrument employé a été un photomètre photographique à anneau oculaire basé sur le principe indiqué par M. Ch. Fabry. Pendant la totalité, les diverses régions de la plaque photographique ont été exposées à la lumière de la couronne, du ciel et de Jupiter. Divers procédés ont été employés pour réduire l'intensité de la couronne et du fond du ciel. Mais, malgré les dispositions prises, la différence entre l'éclairement de la plaque par le ciel seul et par le ciel plus Jupiter a été trop faible pour que la détermination de l'éclat de la couronne en fonction de celui de la planète soit digne de confiance. Toutefois, en supposant que la magnitude de Jupiter était —1,3, nous avons trouvé, pour la magnitude de la couronne, —10,9. Il est intéressant de rapprocher de ce nombre la magnitude stellaire de la pleine Lune —12,5.

La détermination que nous avons faite de l'éclat de un degré carré du ciel par rapport à l'éclat global de la couronne est beaucoup plus précise. Nous avons trouvé pour ce nombre 0,0156. La valeur de ce rapport, ainsi que diverses considérations qui ne peuvent trouver place ici, nous conduisent à admettre que le ciel est éclairé, pendant la totalité, par de la lumière solaire doublement diffusée.

6° Parmi nos instruments, nous avions un coronographe photographique construit d'après les données de M. Lyot et avec lequel nous nous proposions de photographier la couronne solaire lorsque le Soleil n'était que partiellement éclipsé. Cette partie du programme n'a pu être réalisée à cause des nuages. Mais une plaque a été exposée pendant toute la durée de la totalité. L'écran rouge du coronographe Lyot a nécessairement réduit l'étendue de la couronne qui se présente, sur le cliché, sous forme d'une auréole de 10′ de largeur. Nous ajouterons que, quelques minutes après la totalité, en observant visuellement dans l'instrument, nous avons pu voir le disque de la Lune se détacher sur la couronne solaire, extérieurement au Soleil.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'étiologie du* Bayoud, *maladie au Palmier Dattier*. Note [1] de MM. **René Maire, Étienne Foëx** et **Georges Malençon.**

La maladie du Bayoud, qui atteint le Palmier Dattier (*Phoenix dactylifera* L.) et désole les oasis du Sahara Marocain, a fait l'objet, depuis près d'une quinzaine d'années, de recherches déjà nombreuses; ses symptômes sont bien connus et nous n'avons pas à y revenir. Qu'il nous suffise de rappeler qu'à l'heure actuelle, après avoir hésité entre différentes hypothèses, les pathologistes semblent d'accord pour reconnaître au Bayoud une origine infectieuse et parasitaire. Quant à l'agent causal et à l'étiologie de la maladie, le mystère est resté entier jusqu'ici. Béguet et Sergent [2] ont cependant isolé dès 1921 un Champignon végétant dans les tissus malades, que Maire et Killian [3] ont décrit en 1930 sous le nom de *Cylindrophora albedinis*. Pourtant, les infections tentées par divers auteurs ayant toujours donné des résultats négatifs et aucune fructification du mycélium n'ayant pu être rencontrée à l'état naturel, des doutes sur le rôle étiologique du *Cylindrophora* s'étaient produits, et l'on s'était demandé s'il ne s'agissait pas d'un commensal. On pouvait croire que le *Cylindrophora* envahissait des arbres déjà déprimés par une autre cause et l'action d'un ultravirus a pu être envisagée.

Le Gouvernement du Protectorat marocain, ému par l'importance du mal, a désigné en 1932 un pathologiste et une Commission chargés spécialement de la question du Bayoud. A la suite des travaux entrepris, d'intéressants résultats ont été acquis. Il y a quelques mois, Malençon observait pour la première fois d'abondantes conidies intravasculaires du *Cylindrophora* dans des palmes malades provenant du Tafilalet. Ce fait très important et nouveau a pu être confirmé à plusieurs reprises ces temps derniers sur des arbres étudiés à Tinifift et à Bou-Denib par les auteurs de cette Note.

Les conidies se rencontrent particulièrement dans la partie basilaire du rachis des palmes, surtout dans les cas de Bayoud encore récent. A ce niveau on n'observe généralement pas le rosissement caractéristique des

---

[1] Séance du 1er mai 1933.
[2] *Comptes rendus*, **172**, 1921, p. 1624.
[3] *Bull. Soc. Hist. nat. Afr. Nord*, **21**, 1930, p. 89-101, pl. 7-8.

tissus bayoudés; par contre, autour des vaisseaux malades et sur une épaisseur de 1 à 2^{mm}, le parenchyme devient translucide, de sorte qu'à la section cette partie présente une surface blanchâtre, opaque, vergetée de taches aqueuses et transparentes, au milieu desquelles passent les vaisseaux. Le mycélium, au moins dans les premiers états de l'attaque, est uniquement cantonné aux tissus vasculaire et fibreux, et les conidies se forment en masses parfois si abondantes qu'elles oblitèrent la cavité des gros vaisseaux. Le parenchyme est pénétré beaucoup plus tardivement et des conidies peuvent également se constituer dans ses cellules, mais bien plus rarement que dans le tissu vasculaire. Ces conidies se développent d'ailleurs abondamment dans toutes les cavités qui peuvent se former, par divers processus, dans les tissus.

L'abondance de ces conidies permet de comprendre la transmission de la maladie par un véhicule quelconque (instruments de taille et peut-être insectes).

L'étude de cas très récents de la maladie nous a montré que celle-ci débute dans les bases des palmes, qu'elle progresse d'abord longitudinalement, très rapidement vers le haut, plus lentement vers le tronc; la progression transversale paraît encore plus lente. La descente de l'infection dans le tronc et sa progression latérale amènent la contamination successive de nouveaux territoires vasculaires et la mort successive des palmes, puis finalement celle de l'arbre, quand les vaisseaux du bourgeon terminant sont infectés.

La maladie se présente donc nettement sous l'aspect d'une trachéomycose comparable, par exemple, à celles produites par les *Verticillium Dahliae* sur les *Ailanthus* et *V. albo-atrum* sur la pomme de terre. Il nous paraît donc que le *Cylindrophora albedinis* peut être envisagé comme l'agent du Bayoud, sous réserve, bien entendu, des résultats que pourront donner de nouvelles expériences d'infection qui doivent être entreprises prochainement.

Il se confirme que quelques variétés de Dattier possèdent une certaine résistance et même une immunité presque totale. L'une de ces variétés, le Khalt, peut supporter le Bayoud. Nous avons pu étudier, dans le Tafilalet un palmier de cette variété, atteint de Bayoud depuis 12 ans, présentant des attaques de *Cylindrophora* localisées et fructifiant régulièrement.

Nos recherches récentes éclairent donc en partie le mystère qui entourait jusqu'à présent la question du Bayoud et permettent d'espérer que des traitements prophylactiques, et la sélection de variétés résistantes enraieront la progression de ce fléau.

NOMINATIONS.

M. R. **Bourgeois** est désigné pour représenter l'Académie à l'inauguration de la plaque commémorative du *Comte Daru* le 10 juin 1933, à Paris, 81, rue de Grenelle.

M. É. **Cartan** est désigné pour représenter l'Académie à l'inauguration du buste de *Gaston Darboux*, le 22 octobre 1933, au *Lycée de Nîmes*.

M. E. **de Margerie** est désigné pour représenter l'Académie à la XVIe session du *Congrès géologique international* qui se tiendra à Washington du 22 au 29 juillet 1933.

ÉLECTIONS.

M. **Frank Schlesinger** est élu Correspondant pour la Section d'Astronomie, en remplacement de M. *Turner* décédé, par 39 suffrages. Il y a un bulletin nul.

PLIS CACHETÉS.

M. **André Pupier** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 7 avril 1930 et enregistré sous le n° 10286.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée *Dispositifs proposés pour la prévention ou la suppression du mal de mer* (*mal de cœur*).

(Renvoi à la Section de Médecine et Chirurgie.)

M. L. **Chopin** demande l'ouverture de trois plis cachetés reçus dans les séances du 13 octobre 1930 et 30 mars 1931 et enregistrés sous les n°s 10339, 10404 et 10405.

Ces plis, ouverts en séance par M. le Président, contiennent des Notes intitulées respectivement :

N° 10339 : *Observations relatives à l'évolution d'une tumeur vasculaire* (*Nœvus*).

(Renvoi à la Section de Médecine et Chirurgie.)

N° 10404 : *Dispositifs permettant d'assurer le fixage automatique des émulsions photographiques sur papiers ou cartolines.*

N° 10405 : *Nouveau modèle du porte-filtre coloré.*

(Renvoi à la Section de Physique.)

CORRESPONDANCE.

M. G. **Perrier**, président de la Société française de Photographie et Cinématographie, invite l'Académie à se faire représenter à la célébration du centenaire de la mort de *Nicéphore Niepce*, à Chalon-sur-Saône les 4 et 5 juin 1933.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° G. Hardy et Ch. Richet fils. *L'Alimentation indigène dans les Colonies françaises.* (Présenté par M. Ch. Richet.)

2° *Traité d'Algologie*, par Pierre Dangeard. (Présenté par M. Ph. Dangeard.)

3° *Machines agricoles*, par Tony Ballu. (Présenté par M. L. Lecornu.)

GÉOMÉTRIE. — *Sur le paratingent d'un ensemble isodistant d'un ensemble ponctuel.* Note [1] de M. **Lucien Chamard**, présentée par M. Élie Cartan.

Je reprends notations et abréviations de ma récente Communication [2] où je montrais qu'en un point M de la frontière extérieure et de la classe β,

---

(1) Séance du 1er mai 1933.

(2) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 930.

le ptg de F_ρ est complet. J'étudierai le ptg en un point M non isolé de la frontière intérieure, lequel est forcément (β). Soient $\{M_i\}$ une suite de points de F_ρ tendant vers M, et Π_i le plan médiateur de MM_i. J'utilise les résultats suivants :

I. Chaque position limite Π de Π_i est plan d'appui du faisceau $\Phi(M)$ des projetantes de M.

II. L'accumulatif des projetantes de M_i est dans toute position limite Π de Π_i, donc dans un plan d'appui *effectif* (= contenant au moins une projetante) de $\Phi(M)$.

III. Soit dorénavant Π_{ij} le plan médiateur de la corde M_iM_j dont les extrémités M_i et M_j tendent vers M. Par rapport à une position limite quelconque Π' de Π_{ij}, les accumulatifs de $\Phi(M_i)$ et de $\Phi(M_j)$ demeurent respectivement du côté de M_i et du côté de M_j.

Les points tendant vers M sont (β) ou (γ), mais ont toujours un faisceau de projetantes non strictement convexe, ce qui se transmet à leurs accumulatifs.

Ces préliminaires conduisent au résultat cherché :

THÉORÈME. — *Le ptg de* F_ρ *au point* M *non isolé de la frontière intérieure est dans un plan contenant les R. A.*

Soit en effet $\{M_iM_j\}$ quelque suite de cordes de F_ρ tendant vers M. Aucun des faisceaux $\Phi(M_i)$, $\Phi(M_j)$, $\Phi(M)$ n'est strictement convexe et il en va de même pour leurs accumulatifs. D'après II, l'accumulatif de $\Phi(M_i)$ est dans un plan d'appui effectif Π de $\Phi(M)$. Une position limite Π' de Π_{ij} passe par M. Distinguons :

Premier cas : $\Pi' = \Pi$. — La droite portant M_iM_j tend vers la perpendiculaire en M au plan d'appui effectif Π de $\Phi(M)$; à ce titre, elle porte un R. A. frontière.

Second cas : $\Pi' \neq \Pi$. — L'accumulatif, non strictement convexe, de $\Phi(M_i)$ devant être dans Π (d'après II) et d'un seul côté de Π' (d'après III), contient deux éléments opposés MA et MA' sur la droite ($\Pi.\Pi'$). Le plan perpendiculaire en M à MA et à MA' contient les R. A. de M. D'autre part, la droite portant M_iM_j tend vers une perpendiculaire en M à Π', donc à MA.

C. Q. F. D.

GÉOMÉTRIE. — *Un théorème relatif aux espaces localement projectifs et sa généralisation.* Note de M. G. **Ehresmann**, présentée par M. Elie Cartan.

Définition. — Un espace localement projectif est une variété topologique sur laquelle est défini un système de courbes, appelées géodésiques, tel qu'il existe une représentation topologique d'un voisinage de chaque point sur un voisinage de l'espace projectif, les segments de géodésiques ayant pour images les segments de droites.

Nous cherchons à représenter un espace localement projectif E_n sur l'espace projectif, ou mieux sur l'espace sphérique. Les transformations linéaires et homogènes de $n+1$ variables définissent un groupe, que nous appelons le groupe projectif de l'espace sphérique, quand on considère comme transformation identique celles qui sont définies par la matrice unité multipliée par un facteur positif. Le raisonnement qui est résumé ici utilise essentiellement le fait que l'espace sphérique est simplement connexe, et le lemme suivant, conséquence immédiate du théorème fondamental de la géométrie projective :

Lemme. — *Si deux domaines de l'espace projectif (ou de l'espace sphérique) sont en correspondance topologique, les segments de droites ayant pour images des segments de droites, il existe une transformation projective bien déterminée qui réalise cette correspondance.*

Toute courbe $\overset{\frown}{OM}$ de l'espace E_n peut être recouverte par une chaîne de voisinages dont chacun admet une représentation géodésique sur l'espace sphérique. Quand la représentation d'un voisinage de O est fixée, celle de toute la chaîne est bien déterminée. Donc toute courbe de l'espace E_n, ainsi qu'un voisinage ouvert de cette courbe, admet un développement bien déterminé sur l'espace sphérique. La condition nécessaire et suffisante pour qu'on obtienne toute courbe de l'espace sphérique comme image d'une courbe de E_n est que E_n soit un espace clos à groupe de Poincaré fini. L'espace universel de recouvrement de E_n est alors équivalent à l'espace sphérique. E_n peut être défini à partir de l'espace sphérique par un groupe fini de transformations projectives sans points invariants. Comme un tel groupe fini peut être considéré comme orthogonal, on arrive au théorème :

Théorème. — *Les espaces localement projectifs clos et à groupe de Poincaré fini sont équivalents aux espaces localement sphériques* (espaces de Riemann à courbure constante positive).

Le raisonnement précédent [1] s'applique à l'étude des espaces localement homogènes dont la structure est caractérisée par un pseudo-groupe de Lie [2]. Voici les principales étapes de cette étude.

Soit E_n un espace localement homogène que nous supposerons localement équivalent à un espace homogène de Lie H_n.

I. L'espace universel de recouvrement de H_n fournit un espace homogène $\overline{H_n}$ simplement connexe.

II. Une transformation topologique entre deux domaines d'un $\overline{H_n}$, qui change toute transformation infinitésimale en une autre transformation infinitésimale du groupe de structure de $\overline{H_n}$, est réalisée par une automorphie de tout l'espace $\overline{H_n}$.

III. Toute courbe de E_n, ainsi qu'un voisinage ouvert de cette courbe, admet une représentation bien déterminée sur $\overline{H_n}$, la représentation conservant la structure locale.

IV. Si $\overline{H_n}$ est clos, tout E_n clos et à groupe de Poincaré fini admet $\overline{H_n}$ comme espace universel de recouvrement et se trouve caractérisé par un groupe fini d'automorphies de $\overline{H_n}$ sans points invariants dans $\overline{H_n}$. Si $\overline{H_n}$ est ouvert, tout E_n clos a un groupe de Poincaré infini.

Remarquons qu'il n'existe pas toujours un espace homogène de Lie qui soit localement équivalent à un espace localement homogène donné. Ceci résulte du fait qu'il y a des groupes de Lie simplement connexes G admettant des sous-groupes continus g qui sont ouverts dans G. L'ensemble de deux tels groupes [3] G et g définit toujours un pseudo-groupe dans un certain domaine, mais il n'existe pas de groupe global qui soit localement semblable à ce pseudo-groupe. En d'autres termes, le deuxième théorème de Lie peut affirmer seulement l'existence d'un pseudo-groupe engendré par un système donné de transformations infinitésimales. Par contre, il existe toujours, comme il a été démontré par M. E. Cartan [4], un groupe complet satisfaisant aux conditions du troisième théorème de Lie.

---

(1) Adapté du raisonnement de M. E. Cartan, *Leçons sur la Géométrie des espaces de Riemann*, Chap. III (Paris, 1928).

(2) Voir O. Veblen and J. H. C. Whitehead, *The Foundations of differential Geometry* (Cambridge Tracts, n° 29, 1932), Chap. VI et VII, et J. H. C. Whitehead, *Locally homogeneous Spaces, etc.* (*Ann. of Math.*, 33, 1932, p. 681-687).

(3) E. Cartan, *La Théorie des groupes finis et continus et l'Analysis situs* (*Mémorial Sc. math.*, fasc. XLII, Paris, 1930, p. 25).

(4) *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 914-916 et 1005-1007.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur certains problèmes relatifs aux espaces de Finsler.* Note de M. **Paul Delens**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Nous indiquons ici certaines propriétés angulaires locales des espaces de Finsler ([1]). Nous n'explicitons pas les coordonnées x^i du point M, regardées comme constantes, et écrivons la forme fondamentale $F(p^i)$, avec $p^i = dx^i$; nous employons les formules et notations

$$(1) \quad \begin{cases} d\varphi^2 = \frac{1}{F} F_{(ij)} dp^i dp^j = g_{ij} dX^i dX^j, \qquad \Psi_3 = \frac{1}{F^3} A_{ijk} dp^i dp^j dp^k; \\ \Pi_1 = A_i dp_i = d \log \sqrt{g}; \end{cases}$$

$$(2) \quad X^i = \frac{p^i}{F}, \quad G = \frac{1}{2} F^2, \qquad g_{ij} = G_{ij}, \qquad A_{ijk} = \frac{1}{2} F G_{(ijk)}, \qquad A_i = \frac{1}{F} g^{jk} A_{ijk},$$

les indices (i), (ij), ... indiquent des dérivées partielles par rapport aux p^i $(i = 1, 2, \ldots, n)$.

Dans l'espace affin auxiliaire $\mathfrak{A}$, relatif au point M, l'hypersurface indicatrice S a pour équation $F(p^i) = 1$; les p^i sont les coordonnées du point courant P de $\mathfrak{A}$, les X^i celles de P_S sur S. Les propriétés angulaires locales sont celles de l'indicatrice pour le groupe affin Γ'' de $\mathfrak{A}$, conservant le point M; l'élément linéaire projectif de S est invariant et a pour expression

$$-\frac{\Psi_3}{d\varphi^2} + \frac{3}{n+2} \Pi_1.$$

2. Les espaces $A_i \equiv 0$ constituent une classe importante d'espaces de Finsler ([2]). Or l'hyperquadrique Q_S, d'équation $g^0_{ij} p^i p^j = 1$, oscule l'indicatrice en $P_S = P^0_S$; nous appelons volume d'Apollonius (réel ou imaginaire) la quantité $w = \sqrt{g^{-1}}$. Soient d'autre part, en un point d'une surface, $\mathcal{K}$ la courbure totale, produit de $n - 1$ courbures conjuguées, δ la distance de M à l'hyperplan tangent; pour Q_S, on obtient aisément

$$(3) \qquad g = \frac{1}{w^2} = \frac{\mathcal{K}}{\delta^{n+1}}.$$

([1]) Voir une Note précédente : P. Delens et J. Devisme, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 518.

([2]) Cf. É. Cartan, *Les espaces métriques fondés sur la notion d'aire* (*Actualités scientifiques et industrielles, Exposés de Géométrie*, **1**, 1933).

Cette expression est un invariant (Γ'') *du contact de second ordre*, transférée en P_s de Q_s à l'indicatrice, donc :

Les indicatrices des espaces de Finsler $A_i \equiv 0$ *sont osculées par des hyperquadriques de volume d'Apollonius constant ; ces indicatrices sont, pour* $n = 2$, *les coniques de centre* M ; *pour* $n = 3$, *les surfaces de Tzitzéica ; pour* $n > 3$, *des hypersurfaces généralisant les surfaces précédentes.*

3. En posant, pour n quelconque, le problème de la représentation conforme des espaces de Finsler, c'est-à-dire exprimant que deux formes F et $F^* = \alpha F$ ont même $d\varphi^2$, les conditions d'intégrabilité, si les $\alpha_{(i)}$ ne sont pas nuls, donnent

$$(4) \qquad F_{ij,rs} \equiv F_{(ir)} F_{(js)} - F_{(is)} F_{(jr)} = 0.$$

Pour $n > 2$, ceci entraîne $g = 0$: espaces de Finsler *singuliers*, que nous laissons de côté. *Il reste alors seulement la solution banale* $\alpha =$ const.

4. Pour $n = 2$, la solution du problème est donnée par

$$(5) \qquad \alpha = a \int \frac{p^1\, dp^2 - p^2\, dp^1}{F^2} = 2a \int d\mathcal{S} = a \int \rho^2\, d\theta \qquad (a = \text{const.}),$$

$d\mathcal{S}$ étant l'élément d'aire, limitée à l'indicatrice, balayée par le rayon vecteur MP_s, ρ et θ les coordonnées polaires pour l'indicatrice ; avec $F = \rho f(\theta)$, l'équation de l'indicatrice est $\rho^{-1} = f(\theta)$, et la solution (5) coïncide avec celle donnée par M. Golab [1]. Pour la représentation sur un espace riemannien, l'indicatrice est une spirale hyperbolique et l'on peut, avec M. Golab, rejeter cette solution, f^* n'étant pas fonction périodique de θ. Mais la démonstration de M. Golab pour le cas général, basée sur la monotonie de α, suppose la fonction f privée de zéros, ce qui nous semble bien restrictif.

Nous acceptons pour f zéros et infinis. Ainsi l'élément linéaire projectif ($n = 2$) définit une métrique de Finsler et une métrique angulaire,

$$F = \frac{b(p^1)^2 + c(p^2)^2}{2p^1 p^2}, \qquad d\varphi = \sqrt{2}\, d \log \frac{p^2}{p^1};$$

cette forme F, *avec b, c constantes arbitraires*, est l'expression générale correspondant au $d\varphi$ ci-dessus (au signe près), donc :

Deux éléments linéaires projectifs arbitraires (à deux dimensions) *admettent une représentation conforme l'un sur l'autre.*

5. La relation trouvée pour $n = 2$ conduit, pour n quelconque, à un problème analogue de représentation avec conservation des angles *solides ;*

---

(1) St. Golab, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 25 et 986.

posons le problème pour $n = 3$: au lieu de $d\varphi^2$, on considère la forme

$$d\Phi^2 = \frac{L}{F^2} F_{ij,rs} [dp^i \, dp^j] \, [dp^r \, dp^s]; \tag{6}$$

pour des formes F^* et F de même $d\Phi^2$, les réseaux définis par $d\varphi^2 \pm d\varphi^{*2} = 0$, projetés de M, se divisent harmoniquement. La solution du problème dépend d'une équation de Monge-Ampère.

L'analogie des deux problèmes est en évidence dans (3) et

$$\left\{ \begin{array}{l} d\varphi = 2\sqrt{g}\, d\mathcal{S} = 2\dfrac{d\mathcal{S}}{\varpi} = \sqrt{\dfrac{d\omega\, de}{\delta}} = 2\sqrt{d\mathcal{S}'\, d\mathcal{S}}, \\ g = \dfrac{d\mathcal{S}'}{d\mathcal{S}}, \qquad \mathcal{K} = \dfrac{d\omega}{de} \qquad (\text{pour } n = 2); \end{array} \right. \tag{7}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d\Phi = 3\sqrt{g}\, d\mathcal{V} = 3\dfrac{d\mathcal{V}}{\varpi} = \sqrt{\dfrac{d\Theta\, d\mathcal{E}}{\delta^2}} = 3\sqrt{d\mathcal{V}'\, d\mathcal{V}}, \\ g = \dfrac{d\mathcal{V}'}{d\mathcal{V}}, \qquad \mathcal{K} = \dfrac{d\Theta}{d\mathcal{E}} \qquad (\text{pour } n = 3); \end{array} \right. \tag{8}$$

les accents se rapportent à la polaire réciproque de l'indicatrice par rapport au cercle [à la sphère] de centre M, de rayon un, et $d\mathcal{V}$ désigne un élément de volume conique.

GÉOMÉTRIE DES ENSEMBLES. — *Sur les courbes rectifiables.* Note [1] de M. **Arnaud Denjoy.**

Soit, dans une espace cartésien, une courbe rectifiable C dont l'origine coïncide avec celle des coordonnées. Par définition un ensemble linéaire mince (de mesure nulle) de points de C peut être enfermé dans une famille d'arcs de longueur inférieure à ε positif donné quelconque. D'après un théorème de M. Lebesgue, la tangente à C existe sur une pleine épaisseur de C. Soit t l'extrémité du vecteur unitaire porté par la tangente menée dans le *sens des arcs croissants* au point M de C où l'on suppose qu'elle existe.

On peut construire une courbe *plane simple* C, une courbe gauche *simple* C', telles que, *au voisinage de tout point* N *de* C, de C', *les points* t *correspondants forment* respectivement *une pleine épaisseur du cercle trigonométrique* pour C, *de la sphère* $\overline{Ot} = 1$ pour C'.

---

[1] Séance du 1er mai 1933.

Le premier de ces exemples montre que, même dans le cas d'une courbe simple rectifiable C, la notion de côtés positif et négatif de C quand on connaît son sens de parcours, n'est pas sans obscurité. Nous la définirons plus loin.

Quel sens *géométrique* convient-il de donner à la propriété d'*additivité complète* pour la *mesure des ensembles sur* C ?

L'additivité restreinte correspond à ce fait que, si C est divisé en un nombre fini d'arcs, répartis en plusieurs groupes, si la courbe Γ_i parcouru par M_i est obtenue en ajoutant bout à bout à partir de l'origine, par translation, les arcs du $i^{\text{ème}}$ groupe : 1° le vecteur $\overrightarrow{OM}$ est la somme des vecteurs $\overrightarrow{OM_i}$, un seul des points M_i variant à la fois quand M parcourt C; 2° l'arc $\widehat{OM} = s$ de C est la somme des arcs $\widehat{OM_i} = s_i$ des Γ_i; 3° les tangentes en M à C et au point variant M_j à Γ_j sont parallèles si elles existent.

L'additivité complète a le sens suivant : C étant divisé en un nombre fini ou une infinité dénombrable d'ensembles épais e_n, deux à deux distincts, faisons correspondre à e_n la courbe Γ_n décrite par $M_n(x_n, y_n, \ldots)$ si, φ_n étant la fonction caractéristique de e_n,

$$x_n = \int_0^s \varphi_n \frac{dx}{ds}\, ds, \qquad y_n = \int_0^s \varphi_n \frac{dy}{ds}\, ds, \qquad \ldots.$$

L'arc $s_n = \widehat{OM_n}$ de Γ_n est la mesure de e_n sur l'arc $\widehat{OM} = s$ de C. Trois propriétés simultanées traduisent géométriquement l'additivité complète : 1° $\overrightarrow{OM} = \Sigma \overrightarrow{OM_n}$; 2° $s = \Sigma s_n$; 3° *sur une pleine épaisseur de* C, *la tangente en* M *à* C *est parallèle à la tangente à* Γ_n *au point* M_n, *si* M *est sur* e_n.

Par exemple, divisons le segment $0 \leqq s \leqq 1$ en trois ensembles partout épais E_1, E_2, E_3 dont les mesures sur $(0, s)$ sont s_1, s_2, s_3 $(s_1 + s_2 + s_3 = s)$. *La courbe* C *décrite par* $M(s_1, s_2, s_3)$ *a pour arc la somme des trois coordonnées de* M, *et, sur une pleine épaisseur de* C, *la tangente est parallèle à l'un des axes de coordonnées* (à Ox, à Oy ou à Oz selon que s est sur E_1, E_2, ou E_3).

La même décomposition de C s'applique si les coordonnées x, y, ... de M sont données en fonctions *non absolument continues* d'un paramètre $u(\alpha \leqq u \leqq \beta)$. Soit e' l'ensemble des points M où dx/du, dy/du, ... existent simultanément et sont finis. M' décrivant Γ' a pour coordonnées

$$x' = \int_\alpha^u \frac{dx}{du}\, du, \qquad y' = \int_\alpha^u \frac{dy}{du}\, du, \qquad \ldots,$$

les coefficients différentiels étant remplacés par 0 aux points de l'ensemble (u)

mince où l'une des dérivées n'existe pas ou est infinie. e'' est l'ensemble complémentaire de e' sur C. Le point M″ décrivant Γ″ a pour coordonnées $x'' = x - x'$, $y'' = y - y'$, ... On en conclut :

$$s \int_{\alpha}^{\beta} \sqrt{\left(\frac{dx}{du}\right)^2 + \left(\frac{dy}{du}\right)^2 + \ldots}\, du + \lim_{\omega=0} \sum_{i=1}^{i=m} \sqrt{(x''_i - x''_{i-1})^2 + (y''_i - y''_{i-1})^2 + \ldots},$$

si $M''_i(x''_i, y''_i, \ldots)$ correspond à $u = u_i$, avec $u_0 = \alpha$, $u_m = \beta$, $0 < u_i - u_{i-1} \leqq \omega$.

Enfin, sur une pleine épaisseur de C, la tangente en M à C est parallèle, soit à la tangente en M′ à Γ′, soit à la tangente en M″ à Γ″, selon que M est sur e' ou sur e''.

II. Le sens de parcours d'une courbe simple de Jordan Γ est fixé par le sens de variation du paramètre (linéaire ou circulaire) déterminant les coordonnées d'un point de Γ.

R étant une région limitée par la courbe Γ, si A, B, C, rencontrés dans cet ordre sur Γ parcouru dans le sens direct, sont joints à un point O de R par des lignes brisées ou des arcs-intervalles (extrémités exclues) (OA), (OB), (OC) intérieurs à R et deux à deux sans point commun, la succession des trois arcs autour de O définit un sens de rotation. *Ce sens est indépendant du choix des points* O, A, B, C. Selon que ce sens est le sens direct ou le sens rétrograde des rotations, R sera dit la *région positive* ou la *région négative* de Γ. Si (OA) est infiniment voisin de (OB) et si l'arc direct AB de Γ est infiniment petit, la région R de Γ aura le même signe (positif ou négatif) que le sens de la rotation infiniment petite faisant succéder (OB) à (OA).

On établit aisément ces propositions en les appuyant sur le même lemme que ma démonstration du théorème de Jordan sur les courbes simples, rappelée dans ma Note du 3 janvier dernier [1].

III. J'ajouterai une remarque évidente à ma Note du 20 mars dernier.

Si $f(z)$ *est holomorphe sur une courbe* C *et dans la région finie* R *limitée par* C, *les formules*

$$\int_C f(z)\, dz = 0, \qquad f(x) = \frac{1}{2i\pi} \int_C \frac{f(z)}{z - x}\, dz \qquad (x \text{ dans } R)$$

ont un sens et sont exactes dès que C *a une longueur quadratique nulle.* Il serait curieux de savoir si, cette dernière condition étant vérifiée, les formules valent quand $f(z)$ est continue et à nombres dérivés bornés sur C.

---

(1) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 29-32.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'itération de certaines substitutions fonctionnelles linéaires.* Note [1] de M. **André Fouillade**, présentée par M. Élie Cartan.

Soit une substitution fonctionnelle linéaire positive effectuée dans un domaine plan borné Ω sur une fonction $F(P)$ continue dans Ω et sur sa frontière Σ. Une telle substitution sera dite de la *classe* Γ quand elle conserve l'unité, les valeurs périphériques et la continuité dans $\Omega+\Sigma$. La transformée de $F(P)$ peut s'écrire

$$F_1(P)=\int\int_\Omega F(M)\,d_M K(e,\,P).$$

La fonction $K(e, P)$ fait correspondre à chaque point P un système de masses positives de somme égale à 1. J'ai déjà signalé [2] *la convergence des itérées* $F_1(P)$, $F_2(P)$, ..., $F_n(P)$, ... *au moyen d'une substitution telle que le système massique relatif à chaque point* P *ait son centre de gravité en* P. Pour l'étude de cas plus généraux, je définis les substitutions Γ^2, Γ^3, ..., Γ^n, ... qui sont de la classe Γ et permettent le passage direct de $F(P)$ aux $F_n(P)$; cela, en prolongeant l'idée de puissance d'une substitution finie, introduit, pour chaque point P, des fonctions d'ensemble $K^2(e, P)$, $K^3(e, P)$, ..., $K^n(e, P)$, ... telles que l'on ait

$$F_n(P)=\int\int_\Omega F(M)\,d_M K^n(e,\,P).$$

Le problème de la convergence de la suite F_n revient à celui de la limite des répartitions massiques successives, attachées, d'après ce procédé, à un même point P. Le passage de $K^n(e, P)$ à $K^{n+1}(e, P)$ est la limite de l'opération qui, après avoir divisé Ω en éléments très petits, répartit la masse $K^n(d\sigma_M, P)$ de chaque élément $d\sigma_M$ proportionnellement à $K(e, M)$ et totalise les répartitions relatives à chaque élément. Ce point de vue permet de démontrer le théorème suivant :

La convergence des itérées de $F(P)$ *est assurée lorsque la substitution* Γ *est telle que par tout point* P *intérieur à* Ω *on puisse mener, parallèlement à une*

---

(1) Séance du 1er mai 1933.

(2) A. Fouillade, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1010.

direction fixe Δ, *un axe* $X_p P X'_p$ *laissant à sa droite le centre de gravité du système de masses attaché à* P.

L'hypothèse équivaut à celle de la majoration, au sens strict, d'une fonction $f(P) = Ax + By + C$, à l'intérieur de Ω. On a

$$f_1(P) > f(P), \qquad f_2(P) = \int\int_\Omega f_1(M)\, d_M K(e, P) > f_1(P), \qquad \ldots;$$

donc la suite f_n converge. Considérons la fonction $g(M) = f_1(M) - f(M)$, elle est continue, positive dans Ω, nulle sur Σ, et ses itérées tendent vers zéro en tout point de $\Omega + \Sigma$: zéro est la limite de

$$g_n(P) = \int\int_\Omega g(M)\, d_M K^n(e, P).$$

Soit ω un domaine où l'on a partout $g(M) \geqq \varepsilon > 0$

$$g_n(P) \geqq \int\int_\Omega g(M)\, d_M K^n(e, P) \geqq \int\int_\omega \varepsilon\, d_M K^n(e, P) = \varepsilon \int\int_\omega d_M K^n(e, P).$$

On en déduit que la masse portée par ω tend vers zéro, et comme $g(M)$ est continue, on peut choisir ε de façon que ω soit aussi voisin qu'on veut de Ω : les masses de $K^n(e, P)$ se concentrent sur Σ pour n infini, dont tendent vers une répartition invariante par l'opération qui fait passer de K^n à K^{n+1}. En vertu d'un théorème de M. de La Vallée Poussin (*Ann. de l'Inst. H. Poincaré*, note 1, 61, p. 222), la suite

$$F(P), \qquad F_1(P) = \int\int_\Omega F(M)\, d_M K(e, P), \qquad \ldots,$$
$$F_n(P) = \int\int_\Omega F(M)\, d_M K^n(e, P), \ldots$$

converge, F(P) étant une fonction quelconque continue dans Ω, et *la fonction limite ne dépend que d'un ensemble de valeurs de la fonction initiale sur* Σ.

Le raisonnement précédent suppose seulement qu'une fonction continue F(M) est majorée dans Ω, et il conduirait aux mêmes conclusions, si Γ était remplacé par une de ses puissances, en ce qui concerne la majoration de $f(P)$:

L'existence d'une fonction continue $f(P)$ *majorée dans* Ω *par une puissance d'une substitution* Γ *est une condition suffisante pour que les itérées au moyen de* Γ *de toute fonction continue* F(P) *convergent vers une fonction indépendante des valeurs de* F(P) *à l'intérieur de* Ω.

Cette condition est réalisée pour des substitutions signalées par M. Bouligand [1] et pour celles dont il est question dans ma Note précitée. J'ai pu montrer qu'*une condition nécessaire à la convergence est l'existence d'une fonction non minorée*. En effet, toute fonction limite $\mathcal{F}(P)$ est invariante par Γ, et l'on a

$$\varphi(P)=[\mathcal{F}(P)]^2=\left\{\int\int_\Omega \mathcal{F}(M)\,d_M K(e,P)\right\}^2$$
$$\leq \int\int_\Omega [\mathcal{F}(M)]^2\,d_M K(e,P)\int\int_\Omega d_M K(e,P)=\varphi_1(P).$$

On peut encore montrer que la masse portée par un ensemble sur lequel la fonction φ est strictement majorée tend vers zéro, mais cela ne suffit pas pour que $K_n(e, P)$ tende vers une limite unique.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques problèmes mixtes dans une couronne circulaire.* Note de M. **Caius Jacob**, présentée par M. Henri Villat.

1. Nous nous proposons de résoudre les deux problèmes mixtes suivants, qui généralisent certains problèmes étudiés par M. H. Villat [2].

I. Déterminer une fonction $F_1(z)=U+iV$, holomorphe dans la couronne circulaire de rayons R, R' (R' < R) et qui vérifie presque partout, sur les frontières, les relations fonctionnelles

$$\lambda U-\mu\frac{dU}{dn_i}=\varphi(\varepsilon),\ \text{pour}\ z=Re^{i\varepsilon};\qquad \lambda' U-\mu'\frac{dU}{dn_i}=\psi(\varepsilon)\ \text{pour}\ z=R'e^{i\varepsilon}\ (0\leq\varepsilon\leq 2\pi).$$

II. Déterminer une fonction $F_2(z)=U+iV$ répondant aux conditions

$$\lambda U-\mu\frac{dU}{dn_i}=\varphi(\varepsilon)\ \text{pour}\ z=Re^{i\varepsilon};\qquad \lambda' V-\mu'\frac{dV}{dn_i}=\psi(\varepsilon)\ \text{pour}\ z=R'e^{i\varepsilon},$$

les fonctions $\varphi(\varepsilon)$, $\psi(\varepsilon)$ étant sommables en valeur absolue, au sens de M. Lebesgue; λ, λ', μ, μ' sont des paramètres réels.

Un problème voisin du problème I a été étudié par U. Dini [3], en supposant les données développables en séries trigonométriques uniformé-

[1] G. Bouligand, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 430.
[2] H. Villat, *Acta mathematica*, **40**, 1916, p. 101-178.
[3] U. Dini, *Rendiconti di Palermo*, **36**, 1913, p. 1-28.

ment convergentes, et par M. H. Poncin [1], en supposant les données sommables et de carrés sommables avec $\mu' = 0$.

2. En supposant vérifiée la condition d'uniformité

$$(1) \qquad \frac{1}{2\pi\lambda}\int_0^{2\pi} \varphi(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{1}{2\pi\lambda'}\int_0^{2\pi} \psi(\varepsilon)\,d\varepsilon = \alpha_0,$$

la solution du problème I est donnée par

$$(2) \qquad F_1(z) = \alpha_0 + iC + \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} \varphi(\varepsilon)\,K_1(z e^{-i\varepsilon})\,d\varepsilon - \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} \psi(\varepsilon)\,K_2(z e^{-i\varepsilon})\,d\varepsilon,$$

en posant

$$(3) \qquad K_1(z) = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' \frac{\lambda' + n\mu' R'^{-1}}{D_1(n)}\left(\frac{z}{R'}\right)^n; \qquad K_2(z) = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' \frac{\lambda - n\mu R^{-1}}{D_1(n)}\left(\frac{z}{R}\right)^n,$$

et en supposant que les paramètres ne vérifient pas la relation caractéristique

$$(4) \qquad \begin{aligned} D_1(n) = {} & R^n R'^{-n}(\lambda + n\mu R^{-1})(\lambda' + n\mu' R'^{-1}) \\ & - R^{-n} R'^n (\lambda - n\mu R^{-1})(\lambda' - n\mu' R'^{-1}) = 0. \end{aligned}$$

Le comportement des noyaux $K_1(z)$, $N_1(z)$ au voisinage des frontières, suivant que μ et μ' sont nuls ou non, est manifeste. Dans tous les cas, on a la relation

$$(5) \qquad \lim_{(z = R e^{i\theta})} \mathcal{R}\left[\lambda F_1(z) + \frac{\mu}{R} z \frac{dF_1(z)}{dz}\right] = \lim_{(z = R e^{i\theta})} \mathcal{R}\left[\frac{i\omega_1}{\pi^2}\int_0^{2\pi} \varphi(\varepsilon)\,\zeta\left(\frac{\omega_1}{i\pi}\log\frac{z}{R} - \frac{\omega_1}{\pi}\varepsilon\right)d\varepsilon\right]$$

avec

$$\frac{R'}{R} = e^{-\frac{\pi\omega_3}{i\omega_1}}, \qquad \omega_1 > 0, \qquad \frac{\omega_3}{i} > 0.$$

Dès lors, en tenant compte des propriétés bien connues de l'intégrale de M. Villat, on peut affirmer que la première des relations (I) est bien vérifiée dans les conditions énoncées. La vérification est la même pour la seconde équation. De plus, si $\varphi(\varepsilon)$ et $\psi(\varepsilon)$ sont de carrés sommables, la partie imaginaire de $F_1(z)$ et ses dérivées normales (si $\mu\mu' \neq 0$) existent en général sur les frontières et sont de carrés sommables. Il est facile d'en donner les expressions.

3. La solution du problème II est donnée par

$$(6) \qquad F_2(z) = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} \varphi(\varepsilon)\,K_2(z e^{-i\varepsilon})\,d\varepsilon + \frac{i}{\pi}\int_0^{2\pi} \Psi(\varepsilon)\,N_2(z e^{-i\varepsilon})\,d\varepsilon$$

---

[1] H. Poncin, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 573.

avec

$$(7)\qquad \left\{ \begin{aligned} K_2(z) &= \frac{1}{2\lambda'} + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' \frac{\lambda' + n\mu' R'^{-1}}{D_2(n)} \left(\frac{z}{R'}\right)^n, \\ N_2(z) &= \frac{1}{2\lambda} + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' \frac{\lambda - n\mu R^{-1}}{D_2(n)} \left(\frac{z}{R}\right)^n, \end{aligned} \right.$$

à moins que les paramètres ne vérifient la relation caractéristique

$$(8)\qquad \begin{aligned} D_2(n) = {} & R^n R'^{-n}(\lambda + n\mu R^{-1})(\lambda' + n' R'^{-1}) \\ & + R^{-n} R'^n (\lambda - n\mu R^{-1})(\lambda' - n\mu' R'^{-1}) = 0. \end{aligned}$$

Les circonstances rencontrées sont analogues à celles du problème I.

4. Dans le cas particulier où les paramètres vérifient la relation

$$(9)\qquad \lambda\mu' R + \lambda'\mu R' = 0,$$

les expressions précédentes se simplifient beaucoup. Il est alors facile de ramener à des quadratures la solution du problème de la détermination de $F(z)$ connaissant $\lambda U - \mu\, dU/dn_i$, $\lambda V - \mu\, dV/dn_i$ sur des arcs ω_j, π_k de la circonférence extérieure, et $\lambda' U - \mu'\, dU/dn_i$, $\lambda' V - \mu'\, dV/dn_i$ sur des arcs ω'_j, π'_k de la circonférence intérieure. Tout se ramène à l'intégration de l'équation

$$(10)\qquad \lambda F(z) + \frac{\mu}{R} \frac{dF(z)}{dz} = G(z),$$

où $G(z)$ est une fonction dont on connaît la partie réelle sur ω_j, ω'_j et la partie imaginaire sur π_k, π'_k, qu'on sait construire [1] sous certaines conditions. Le problème admet en général une infinité de solutions. Les résultats d'une Note [2] précédente permettent aisément d'en donner la forme générale.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Accéléromètre à contact roulant.* Note de M. E. Charron, présentée par M. M. Brillouin.

L'organe soumis aux forces d'inertie est une sorte de levier ACBD quasi rectiligne, dont le centre de gravité est voisin de l'extrémité D. Sur un quart de sa longueur environ, le bord a été ajusté suivant un arc de circon-

---

(1) B. Demtchenko, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 141.

(2) C. Jacob, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 91.

férence ACB d'assez grand rayon. La partie circulaire ACB est appuyée, par une force d'intensité réglable, sur une résistance électrique rectiligne fixe aCb et le levier ACBD ne peut que rouler sans glisser sur cette résistance. Les liaisons qui permettent de réaliser cette condition mettent le système en état d'équilibre stable. Il oscille avec une période bien déterminée si on l'abandonne brusquement après l'en avoir écarté. Mais un système amortisseur à air lui impose l'amortissement critique. A cet effet l'extrémité libre du levier, opposée à l'arc, est munie d'un disque D qui joue à l'intérieur d'une boîte cylindrique de diamètre peu supérieur.

L'appareil est orienté de manière à mesurer les accélérations dans une direction perpendiculaire au levier. Sous l'influence des forces d'inertie connexes de ces accélérations, le levier se déplace légèrement, l'arc ACB roule et le point C parcourt la droite ab.

Une seconde résistance électrique $a'Ob'$ égale à ab est associée à cette dernière de manière à former uu pont de Wheatstone dans lequel une pile de force électromotrice égale à 2 ou 4 volts débite un faible courant. Un oscillographe enregistreur est monté entre le point de contact C et le milieu O de la résistance $a'Ob'$.

L'appareil est réglé de telle sorte qu'à l'état de repos, le point C se trouve au milieu de ab. Le pont est donc équilibré et l'oscillographe reste au zéro. Mais dès que le levier se déplace légèrement, et que l'arc ACD roule sur la résitance ab, le pont est déséquilibré et l'oscillographe accuse l'accélération subie.

Il est évident que la sensibilité de la méthode augmente en même temps que le rayon de courbure, de telle sorte qu'il est possible d'obtenir un appareil sensible et possédant une faible période propre. On est toutefois limité dans l'utilisation des grands rayons de courbure, par l'imprécision du point de contact. Des rayons de 75^{cm} à 1^{m} donnent de bons résultats et permettent de saisir des accélérations très fugitives.

L'ensemble est formé de deux parties distinctes : l'oscillographe enregistreur enfermé dans un coffret pesant quelques kilogrammes, et l'accéléromètre proprement dit, auquel il est relié par des fils souples, de faible poids et de petit volume. On peut le loger dans un endroit restreint et difficilement accessible, l'extrémité d'une aile d'avion par exemple. Il transmet ses indications à l'enregistreur logé dans la cabine.

Tout accéléromètre utilisant les forces d'inertie est en même temps sensible aux effets de la pesanteur, de sorte que les indications de ces appareils sont faussées par les variations d'orientation dans l'espace d'un

véhicule quelconque. Il serait intéressant de construire un accéléromètre de ce type, de volume et de poids suffisamment réduits pour qu'il pût être placé sur plate-forme gyrostatique et soustrait ainsi à cette cause d'erreur.

De nombreux films furent pris dans des circonstances variées. Au cours de petites chutes libres de l'ordre du centimètre ou même du millimètre, l'accélération de la pesanteur g est correctement indiquée. L'appareil, disposé dans une automobile suivant des orientations diverses, donne, soit les accélérations longitudinales positives dues au moteur ou négatives dues aux coups de frein, soit les accélérations transversales dues à la force centrifuge dans les virages; soit les accélérations verticales correspondant aux secousses imprimées par les inégalités du sol.

Actuellement cet instrument est en essai sur des avions.

D'ailleurs, en dehors de son utilisation comme accéléromètre, le levier roulant ACBD peut servir, d'une manière très générale, à la mesure de petites forces ou de petits déplacements.

Ce travail fut exécuté en liaison avec le Service des Recherches de l'Aéronautique et avec son appui.

ÉLASTICITÉ. — *Sur l'état élastique d'un assemblage soudé.*
Note de M. **Édouard Callandreau**, présentée par M. Villat.

1. M. Hœhn a donné assez récemment (*Chaleur et Industrie*, août 1932) le résumé et la conclusion des essais expérimentaux qu'il a effectués sur les assemblages soudés. Ainsi, dans le cas de deux plats P_1 (ABC) et P_2 (BCD), de sections transversales $S_1 S_2$, se recouvrant longitudinalement sur la partie BC où ils sont reliés par deux cordons de soudure latéraux, et soumis à leur autre extrémité A et D à une traction égale F, M. Hœhn met en évidence expérimentalement l'existence de *déplacements relatifs* : les uns qu'il dénomme *externes* qui sont constants pour toute section normale à l'assemblage (ils correspondent en fait au glissement des assemblages rivés); les autres dits *internes* variables avec la section et dus plus spécialement aux inégalités des allongements causés dans les plats par l'existence même de la soudure. Il est clair qu'il existe un plan transversal normal et un seul (qui dans le cas de sections égales $S_1 S_2$ des plats, donc d'égales fatigues normales $n_1 n_2$, serait de symétrie pour les cordons de soudure), où le déplacement *interne* soit nul, pour croître vers les extrémités des cordons. Ces déplacements relatifs engendrent, d'ailleurs, dans la soudure

principalement des fatigues de *cisaillement* qui augmentent donc vers les extrémités des cordons. M. Hœhn admet, vraisemblablement à titre de plus simple hypothèse, que cette loi de croissance est linéaire.

Je voudrais ici, en traduisant analytiquement les résultats d'expérience précités, chercher à préciser, d'un point de vue, du reste, strictement théorique la loi de variation des fatigues en question.

2. Je considère les efforts *moyens* agissant suivant la ligne moyenne de l'assemblage. Si l'on tient compte des considérations ci-dessus, on reconnaît que le travail de déformation dans une section transversale normale d'abscisse x, comptée positivement de l'origine B du cordon BC de longueur l, se compose : d'un travail du *glissement* t en x dans les cordons de soudure de section totale s, et correspondant au déplacement relatif externe, — et du travail d'extension dans les plats correspondant aux déplacements relatifs internes : soit dans P_1(ABC), du travail de la traction $F = n_1 S_1$ diminuée de la tension $s\int_0^x t\,dx$ qui provient de la traction dans la soudure en deçà de x; et dans P_2(BCD) en la même section x, du travail de cette même tension $s\int_0^x t\,dx$ provoquée dans P_2 par la liaison de soudure.

De sorte que l'énergie potentielle ou plutôt le travail de déformation total aura pour expression, d'après l'équation de Clapeyron, le travail dû à la flexion étant négligeable,

$$\mathfrak{T} = \frac{1}{2}\int_0^l \left\{ \frac{(st)^2}{Gs} + \frac{1}{ES_1}\left[n_1 S_1 - s\int_0^x t\,dx\right]^2 + \frac{1}{ES_2}\left[s\int_0^x t\,dx\right]^2 \right\} dx$$

ou encore

$$\begin{aligned}\mathfrak{T} &= \frac{1}{2}\int_0^l \left\{ \frac{1}{Gs}\left(s\frac{dT}{dx}\right)^2 + \frac{1}{ES_1}(n_1 S_1 - sT)^2 + \frac{1}{ES_2}(sT)^2 \right\} dx \\ &= \frac{1}{2}\int_0^l f\left(T, \frac{dT}{dx} = T'\right) dx,\end{aligned}$$

en posant $\int_0^x t\,dx = T$; et la quantité jusqu'alors indéterminée t résultera de la condition, à l'équilibre déformé, de minimum de $\mathfrak{T}$, qui, par suite de la présence simultanée sous le signe $\int$ de T et de sa dérivée, relève du calcul des variations ; l'équation de condition $d\mathfrak{T} = 0$ s'écrit alors

$$-\frac{d}{dx}\left(\frac{\partial f}{\partial T'}\right) + \frac{\partial f}{\partial T} = \frac{1}{G}\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{Ts}{E}\left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2}\right) + \frac{F}{ES_1} = 0,$$

d'où l'on tire

$$T = k_1 e^{rx} + k_2 e^{-rx} + \frac{FS_2}{s(S_1 + S_2)} \qquad \left(r = +\sqrt{\frac{G}{E} s \frac{S_1 + S_2}{S_1 S_2}}\right)$$

et

$$t = r(k_1 e^{rx} - k_2 e^{-rx}).$$

On peut déterminer les constantes en remarquant tout d'abord que $s\int_0^l t\,dx$ vaut F ; puis en introduisant par exemple le rapport λ (qui vaudrait l'unité pour des sections $S_1 S_2$ égales) des valeurs de t aux extrémités des cordons de soudure ; d'où

$$t = \frac{Fr}{s(\lambda + 2)} \frac{\lambda \operatorname{sh} r(l - x) + \operatorname{sh} rx}{\operatorname{ch} rl - 1}.$$

3. Le déplacement relatif interne, proportionnel à la différence en valeur absolue des fatigues normales dans les plats soit $n_1 - s(1/S_1 + 1/S_2)\int_0^x t\,dx$, décroît donc pour x croissant, jusqu'à une valeur nulle qui constitue pour lui un minimum qu'il atteint, lors de l'égalité de ces fatigues, pour *la* valeur de x solution de

$$n_1 - \frac{s}{S_1}\int_0^x t\,dx = \frac{s}{S_2}\int_0^x t\,dx; \qquad \text{soit} \qquad \lambda \operatorname{ch} r(l - x) - \operatorname{ch} rx = 0,$$

pour croître ensuite jusqu'à la valeur l de x.

4. On reconnaît bien que l'hypothèse généralement admise de fatigues égales en chaque point du cordon, et exprimées par le quotient de la charge par la surface d'adhérence, n'est point exacte ; et l'on retrouve aussi pour ces fatigues le *sens* de variation indiqué par M. Hoehn. Mais leur loi de croissance ne serait pas linéaire et varierait comme les lignes hyperboliques. Cette conclusion semble d'ailleurs en harmonie avec l'allure même des diagrammes expérimentaux de M. Hœhn, comme aussi avec le résultat de calcul que M. Troeschl (*Proc. of the Amer. Soc. of C. I.*, n° 9, 1932) obtient par simple considération d'équilibre des tensions mises en jeu.

AÉRODYNAMIQUE. — *Dispositif à fil chaud pour l'étude des mouvements d'air créés par une aile battante d'oiseau ou d'insecte.* Note de MM. **Antoine Magnan** et **Claude Magnan**, présentée par M. d'Arsonval.

Dans le but d'étudier les mouvements d'air rapides qui sont créés par une aile battante d'oiseau ou d'insecte, nous avons cherché à établir un

anémomètre à fil chaud susceptible de donner, dans de bonnes conditions de précision, les vitesses de l'air déplacé.

A cet effet nous avons choisi un montage à compensation par lampe de T. S. F. du type de celui préconisé en 1924 par Huguenard, Magnan et Planiol [1].

Un fil de platine de 2/100e de millimètre de diamètre et de 2cm,5 de longueur est soudé aux extrémités de deux colonnes légères métalliques supportées par une petite canne qui permet de le déplacer à volonté.

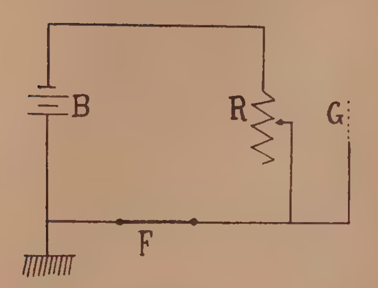


Fig. 1.

Fig. 2.

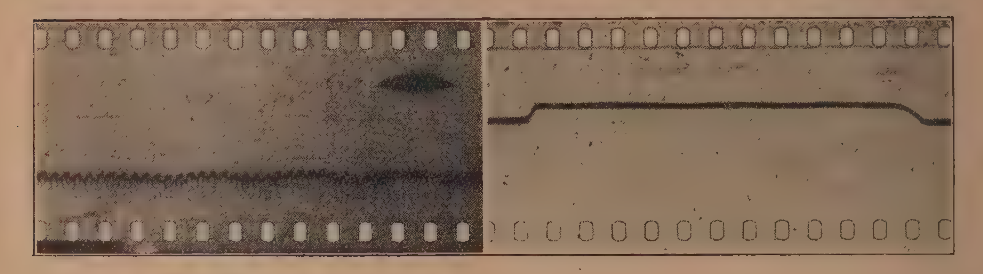


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 1. Schéma de montage du dispositif à fil chaud. — Fig. 2. Enregistrement au moyen d'un fil chaud et d'un oscillographe cathodique des oscillations d'un diapason donnant 50 vibrations doubles par seconde — 1/5e de seconde = 8cm,05. — Fig. 3. Enregistrement au moyen d'un fil chaud et d'un oscillographe cathodique des oscillations d'un diapason donnant 500 vibrations doubles par seconde — 1/5e de seconde = 15cm,5. — Fig. 4. Enregistrement au moyen d'un fil chaud et d'un oscillographe cathodique du courant d'air créé à l'arrière de l'aile d'un Bourdon jaune donnant 128 coups d'ailes par seconde — 1/5e de seconde = 17cm,7.

Le chauffage du fil est assuré par une batterie de 16 volts. Entre les pôles de cette batterie B (*fig.* 1) sont montés en série une résistance R et le

---

[1] Huguenard, Magnan, Planiol, *Sur une méthode de mesure de la vitesse et de la direction instantanées du vent*, p. 14. Paris, Roche d'Estrez, 1924.

fil anémométrique F. Le point commun à R et à F est mis en communication avec la grille G de la lampe d'un amplificateur spécial pour fréquences acoustiques, à 4 étages. Cet amplificateur est lui-même relié à un oscillographe van Ardenne donnant un faisceau cathodique qui provoque sur un écran un spot très lumineux. Les variations ohmiques provoquées par l'action des variations de vitesse d'un courant d'air sur le fil chaud donnent des déplacements du spot qui peuvent être enregistrés sur film cinématographique grâce à un dérouleur rapide.

Étant donnée la fréquence souvent élevée des battements des ailes des oiseaux et surtout des insectes, il était nécessaire de définir les erreurs dues à l'inertie thermique du fil, et par suite son temps de mise en équilibre et de connaître si un tel appareil était capable de reproduire exactement les fluctuations de la vitesse de l'air.

Pour l'étude de la sensibilité, nous avons monté le même fil chaud avec son support, d'abord sur une branche d'un diapason donnant 50 vibrations doubles par seconde, puis sur une branche d'un diapason donnant 500 vibrations doubles par seconde. En même temps que nous mesurions avec une loupe micrométrique l'élongation maximum du fil pendant l'oscillation des deux diapasons, et que nous déterminions la vitesse maximum de déplacement dudit fil, nous avons enregistré la courbe fournie par le spot de l'oscillographe relié au même fil chaud (*fig.* 2 et 3). Ces courbes montrent que le mouvement du fil est correctement reproduit, les petits plats qui se voient une fois sur deux oscillations de la figure 2 correspondant aux vitesses du milieu de l'élongation et les pointes aux extrémités de celle-ci. Ces essais ont montré aussi que la perte de sensibilité en fonction de la fréquence pour des variations sinusoïdales de la vitesse était de 0,05 pour $f = 100$ et seulement de 0,25 pour $f = 1000$.

Avec cet anémomètre, nous avons commencé à effectuer des recherches sur les vitesses de courant d'air crées par des ailes battantes d'oiseaux et d'insectes (1).

Nos expériences ont déjà mis nettement en évidence qu'il se produisait au bord de fuite des ailes un courant d'air dirigé vers l'arrière. La courbe de tarage de notre appareil nous a permis de préciser que la vitesse de ce courant d'air était variable suivant les espèces examinées, comme l'indique le tableau suivant :

---

(1) Le Service des Recherches du Ministère de l'Air a accordé un concours matériel à ces études.

	Nombre de battements par seconde.	Vitesse maximum trouvée du courant d'air.
Rossignol du Japon	17	8,00 m/sec
Bourdon des jardins (*Bombus hortorum* L.)	92	2,30 »
Bourdon jaune (*Bombus muscorum* L.)	128	2,00 »
Mouche bleue (*Calliphora vomitoria* L.)	110	2,20 »

D'autre part, les enregistrements effectués avec l'oscillographe semblent prouver que le courant d'air est continu (*fig.* 4) et non interrompu à la fin de chacun des coups d'ailes, tout au moins chez les Insectes.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'absorption de la lumière dans l'espace interstellaire.* Note de MM. **J. Dufay** et **Ssu-Pin Liau**, présentée par M. Ch. Fabry.

I. Deux hypothèses différentes ont été envisagées pour expliquer la dispersion des indices de couleur des étoiles appartenant aux classes O et B. Dans l'une on suppose que la température diminue quand l'intensité lumineuse augmente; dans l'autre, qu'un milieu absorbant, répandu dans l'espace interstellaire, exerce une absorption plus prononcée sur les radiations bleues que sur les radiations jaunes.

Nous nous sommes proposé de rechercher l'influence possible de la magnitude absolue et de la distance, en utilisant les mesures très précises des indices de couleur faites par W. Becker à l'aide d'une cellule photoélectrique et de deux filtres colorés (1).

II. On trouve dans le catalogue de Becker les indices de couleur de 55 étoiles brillantes des types spectraux O6 à B2. D'un type à l'autre, ils varient assez peu pour qu'on puisse rassembler ces étoiles en un groupe unique. On peut même à la rigueur y ajouter les 55 étoiles du type B3 contenues dans le même catalogue.

En nous limitant d'abord au premier groupe (O6 — B2), nous constatons qu'il n'existe *aucune relation statistique entre les indices de couleur et les magnitudes absolues spectroscopiques*. Le coefficient de corrélation trouvé est en effet :

$$R = +0,156 \pm 0,131$$

et la corrélation tend à diminuer quand on considère aussi les étoiles du type B3.

(1) *Veröffentl. d. Universitätssternwarte zu Berlin-Babelsberg*, 10, Part 3, 1933, p. 1.

Par contre, *entre l'indice de couleur et la distance, il existe une corrélation appréciable*. Les coefficients de corrélation sont :

$$R = +0,456 \pm 0,107 \quad \text{pour le groupe O6-B2,}$$
$$R = +0,431 \pm 0,078 \quad \text{pour toutes les étoiles de O6 à B3.}$$

Ces résultats, comme ceux qu'a obtenu récemment à partir de données différentes Miss Emma T. R. Williams [1], sont nettement favorables à la théorie de l'absorption.

III. L'indice de couleur C augmente en moyenne avec la distance r des étoiles. Lorsqu'on porte r en abcisses, C en ordonnées, les points figuratifs se placent au voisinage d'une droite que nous avons déterminée par la méthode Hertzsprung [2]. L'équation obtenue pour le groupe O6 — B2 est :

$$C = -0,255 + (0,160 \pm 0,020)r,$$

dans laquelle les distances r sont évaluées en kiloparsecs. La dispersion des points résulte en partie des anomalies réelles présentées par certaines étoiles [3], en partie de l'incertitude des parallaxes spectroscopiques.

La droite n'est pas sensiblement modifiée si l'on utilise en outre les étoiles B3, mais elle n'est pas mieux déterminée, car les distances des étoiles B3 sont trop petites (généralement inférieures à 300 parsecs), et les points correspondants se groupent au voisinage de l'origine des abscisses.

L'absorption augmenterait donc de 0,16 magnitude par kiloparsec entre les deux groupes de radiations isolées par les filtres de Becker. La relation établie par ce dernier entre les indices de couleur ainsi déterminés et ceux de King permet d'évaluer la différence des coefficients d'absorption correspondant aux mesures photographiques et visuelles. On trouve

$$0,36 \pm 0,04 \text{ magnitude par kiloparsec.}$$

Ce nombre s'accorde parfaitement avec les évaluations indépendantes de P. Van de Kamp [4] et de Miss Williams [5], qui ont trouvé respectivement

$$0,33 \pm 0,02 \quad \text{et} \quad 0,38 \pm 0,04 \text{ magnitude par kiloparsec.}$$

IV. Le milieu interstellaire se manifeste d'autre part par l'apparition

---

(1) Emma T. R. Williams, *Astrophysical Journal*, 75, 1932, p. 386.

(2) *Annalen van de Sterrenwacht te Leiden*, 14, Part 1, 1922, p. 37.

(3) Du type *P. Cygni* par exemple (J. Dufay, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1464).

(4) P. van de Kamp, *Astronomical Journal*, 40, 1930, p. 145.

(5) Emma T. R. Williams, *loc. cit.*

des raies H et K du calcium dans les spectres des étoiles de la classe O et des premiers types B.

Pour 34 étoiles des types O6 à B2, nous connaissons à la fois l'indice de couleur C de Becker et l'intensité i de la raie K évaluée par Otto Struve (¹). Entre ces deux quantités, le coefficient de corrélation atteint

$$R = +0,567 \pm 0,116 \quad \text{et} \quad R = +0,658 \pm 0,100,$$

si l'on élimine l'étoile *S Monocerotis*.

La corrélation est encore notable si l'on adjoint aux précédentes les étoiles B3 ($R = 0,432 \pm 0,089$ avec 84 étoiles et $R = 0,478 \pm 0,085$ en éliminant *S Monocerotis*). Ainsi, l'accroissement de l'indice de couleur et l'intensité des raies « détachées » du calcium sont assez étroitement liées pour qu'on puisse attribuer les deux phénomènes à un même milieu absorbant, où la teneur en calcium serait assez peu variable. Entre C et i, on peut écrire la relation

$$C = -0,264 + (0,0166 \pm 0,0031)\,i,$$

dont nous chercherons à dégager ailleurs la signification physique.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Les défauts d'élasticité des métaux. Amortissement des oscillations de torsion.* Note de MM. **Louis Filliâtre** et **Pierre Vernotte**, présentée par M. Perrin.

A température élevée, les métaux sont très loin de l'élasticité parfaite, et nos connaissances réellement scientifiques sur eux, se réduisant à très peu de chose, pour ne pas dire à rien, il est très difficile d'instituer, dans ce domaine, des expériences raisonnables.

Mais le caoutchouc à la température ordinaire présente des déformations semi-permanentes tout aussi considérables, et, malgré cela, l'étude de l'amortissement des oscillations de torsion a permis (²) de définir un coefficient d'amortissement, et d'observer le déplacement, à chaque demi-oscillation, de l'azimut de couple nul. Cela confirme que les cycles répétés donnent des résultats généraux d'essai, beaucoup plus clairs que les autres modes d'expérience, et engage à essayer, avec les métaux, à chaud, les

(¹) Otto Struve, *Monthly Notices*, **89**, 1929, p. 567.
(²) *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 1418.

procédés qui ont bien réussi dans le cas, paraissant peut-être plus difficile. du caoutchouc.

Nous avons commencé par l'étude, tout à fait analogue, mais plus facile, de métaux visqueux à la température ordinaire. Les expériences que nous allons rapporter visent un fil d'alliage pour fusibles, de 3^m de longueur, tendu depuis 8 heures par le poids de la masse oscillante, qui l'avait allongé de 20^{cm}.

L'amplitude initiale étant 42°, les élongations maxima successives ont été -20°, $+26^\circ,5$, -16°, $+20^\circ$, -10°, $+14^\circ$, -7°, $+9^\circ,5$, -4°, $+7^\circ$, ..., l'azimut d'équilibre final étant $+2^\circ$.

Nous rappelons que la méthode de dépouillement consiste, $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ étant les positions, inconnues, de l'azimut de couple nul, à la fin des demi-oscillations successives, dans le diagramme élongation-temps, A_0, A_1, $A_2, \ldots, A_n$ les extrémités des élongations successives, *à introduire un coefficient k, caractéristique de l'amortissement*, égal au rapport $\alpha_{n-1}A_{n-1} : \alpha_n A_n$, de deux élongations maxima successives, comptées à partir des azimuts α de couple nul, les α étant définis par la condition que, $\alpha_1\alpha_3\alpha_5, \ldots$, d'une part, $\alpha_2\alpha_4, \ldots$, d'autre part, se rangent *sur deux courbes régulières tendant vers l'asymptote* (Δ) *de la courbe des élongations*.

En essayant pour k différentes valeurs, on forme un tableau donnant dans chaque cas, en degrés, les azimuts α (les α_{2n+1} à gauche, les α_{2n} à droite) :

$k = 0,800$.		$k = 0,805$.		$k = 0,810$.		$k = 0,815$.		$k = 0,820$.	
13,6	−0,2	13,8	−0,7	14,0	−1,0	14,2	−1,4	14,4	−1,7
5,4	+2,9	5,9	+2,4	6,3	+1,9	6,7	+1,5	7,1	+1,1
3,7	3,0	4,2	2,6	4,7	2,1	5,1	1,7	5,5	1,3
1,8	2,5	2,2	2,1	2,6	1,8	3,0	1,4	3,4	1,0
1,7	2,5	2,0	2,2	2,2	2,0	2,6	1,6	3,0	1,3

Pour les deux plus faibles valeurs de k, les lieux des α_{2n-1} et des α_{2n} se rapprochent trop tôt et se traversent, tandis que pour les deux plus grandes, ils restent trop éloignés, et ne peuvent approcher l'asymptote (Δ) qu'en inversant leur courbure normale. On voit, par contre, que la valeur $k = 0,810$, déterminée à moins de 0,005 près, convient.

Les résultats perdent leur netteté pour les amplitudes initiales très faibles.

Il est évident que l'hypothèse classique qui sert à introduire l'amortissement dans les oscillations serait insoutenable dans le cas du caoutchouc ou

des métaux mous. Mais cette hypothèse, qui d'ailleurs n'explique pas les déplacements α, ne serait certainement pas la seule à conduire à des amplitudes décroissant en progression géométrique.

Les déplacements d'azimut de couple nul, tels qu'ils résultent de notre interprétation, sont considérables. Cette conséquence est sans doute très exacte. En admettant qu'au cours d'un essai de déformation il se produise une altération, inconnue mais notable, de la configuration d'équilibre, qu'il ne faudrait pas d'ailleurs interpréter nécessairement comme l'effet d'une plasticité, on rend compte d'une façon naturelle des écarts observés dans la mesure du module d'Young, selon que les efforts mécaniques agissent dans un sens unique ou suivant des cycles répétés.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Recherche d'une équation d'état des films monomoléculaires.* Note de M. **Jean Guastalla**, présentée par M. Jean Perrin.

On sait qu'un grand nombre de corps insolubles (acides gras, éthers-sels, etc.) sont susceptibles de s'étaler sur l'eau, sous forme de films monomoléculaires, et d'exercer dans le plan de la surface une poussée horizontale (force par unité de longueur) appelée *pression superficielle*.

Ces films peuvent s'étendre indéfiniment, et aux variations de leurs surfaces correspondent des variations de leurs pressions superficielles.

Les mesures d'Adam et Jessop [1] et les nôtres [2] sur les pressions superficielles d'un certain nombre de films se traduisent par des courbes en PS, dont la forme générale rappelle celles des isothermes en PV relatives à des détentes à trois dimensions.

Lorsqu'on fait croître la surface du film à partir du point de saturation [3], la pression tombe d'abord très vite (courbe à grande pente), puis reste à peu près constante (long palier), et enfin se remet à décroître; la courbe devient asymptote à l'hyperbole de Mariotte $p = RT/S$, R étant le même coefficient que pour les gaz.

Il faut toutefois observer que le palier n'est jamais rigoureusement

(1) Adam et Jessop, *Proc. Roy. Soc.*, A, **110**, 1926, p. 423.

(2) J. Guastalla, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 241.

(3) Voir A. Marcelin, *Ann. Phys.*, 10e série, 4, 1925, p. 498.

horizontal, surtout au voisinage de la courbe à grande pente, où il s'incurve en un arrondi plus ou moins marqué.

Ces courbes coupent l'hyberbole de Mariotte au plus en un point, situé dans la région à grande pente, au delà duquel elles se trouvent *en dessous* de cette hyperbole.

La présence du palier met indiscutablement en évidence un *changement d'état* du film.

Nous considérons la pression superficielle comme la résultante de trois effets principaux :

1° Pression cinétique des molécules du film;

2° Interactions des molécules du film, dues principalement à la nature dipolaire de ces molécules;

3° Modification de la tension capillaire de l'eau en dessous du film, due principalement au champ électrique créé par ce film.

1° *Pression cinétique* due à l'agitation thermique des molécules du film, et égale à RT/S. — Si l'on appelle l^2 la surface moyenne habitée par une molécule dans le film, $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro,

$$p=\frac{\mathrm{RT}}{\mathcal{N}l^2}.$$

2° *Interactions des molécules du film.* — On sait que ces molécules peuvent être considérées comme des dipôles dressés plus ou moins verticalement à la surface de l'eau. Le calcul macroscopique de l'interaction de deux dipôles parallèles et de même sens conduit à une force de répulsion

$$f=\frac{3\varepsilon^2 h^2}{\mathrm{L}^4},$$

ε étant la charge électrique de chaque pôle, h la longueur des dipôles, L leur distance (à condition que h soit petit par rapport à L), ou encore

$$f=\frac{3m^2}{\mathrm{L}^4},$$

si m est le moment de chaque dipôle.

Un calcul approché permet de passer de la force exercée par un dipôle sur un dipôle voisin à la pression superficielle d'un film composé d'un grand nombre de tels dipôles (abstraction faite de leur énergie thermique). Supposons, pour faciliter les calculs, que les molécules soient disposées dans le plan du film suivant les sommets de triangles équilatéraux, sans que leurs mouvements thermiques ne les écartent sensiblement de leur position d'équi-

libre ([1]); on trouve (en grossière approximation en ce qui concerne le coefficient) :

$$p = \frac{9m^2}{L^5},$$

L étant la distance moyenne de deux molécules voisines; ou

$$p = \frac{6,3m^2}{l^5},$$

l^2 étant la surface moyenne habitée par une molécule.

3° Les pressions superficielles dues aux molécules d'un film pris isolément et les modifications de la tension capillaire de l'eau sous le film ajoutent leurs effets, sans qu'il soit possible de séparer les manifestations de l'une ou de l'autre cause.

Nous pensons que la présence du film peut augmenter la tension capillaire de l'eau sous-jacente, principalement à cause des champs électriques qu'il crée (cf. *Électromètre capillaire* de Lippmann) ([2]). Pour un film donné à une température déterminée, cette modification de tension capillaire n'est fonction que de la densité superficielle du film. Appelons-la $\varphi_{(l)}$ et remarquons qu'une augmentation de tension superficielle se manifeste comme une diminution de pression superficielle.

La résultante des trois effets que nous avons examinés s'écrira provisoirement :

$$P = \frac{RT}{\mathfrak{N} l^2} + \frac{6,3m^2}{l^5} + \varphi_{(l)}.$$

La comparaison de cette relation avec nos courbes expérimentales nous conduira à donner empiriquement à $\varphi_{(l)}$ une forme en $1/l^3$, et à écrire

$$P = \frac{A}{l^5} - \frac{B}{l^3} + \frac{C}{l^2}.$$

([1]) Cette hypothèse, assez vraisemblable pour de faibles valeurs de L (molécules très serrées), l'est beaucoup moins pour de grandes distances moléculaires.

([2]) Dans le cas d'une surface présentant une certaine polarisation électrique, l'effet du champ sur la tension superficielle devrait s'inverser avec le signe du champ et peut par conséquent correspondre à une augmentation de tension superficielle.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Synthèse des travaux de Newton, de Fresnel et de Maxwell.* Note de M. **Émile Sevin**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Considérons un courant constitué par un flot monocinétique d'électrons de vitesse $\vec{v}$. Nous savons que, pour définir l'ensemble des propriétés mécaniques de chacune de ces particules, il est nécessaire de recourir à deux vecteurs associés orientés comme $\vec{v}$: l'un est la quantité de mouvement $m_0 v/\sqrt{1-\beta^2}$; quant à l'autre, que nous appellerons quantité d'électricité, il vaut ev/c et résulte de ce que la charge $\vec{e}$ jouit de propriétés vectorielles ([1]). Dans ces conditions, si N désigne le nombre d'électrons qui, à un moment donné, se trouvent localisés dans un élément de volume unité, le courant est représenté, d'une façon complète, par la densité de quantité de mouvement, $\overrightarrow{\Delta q} = \mathrm{N} m_0 v/\sqrt{1-\beta^2}$, et par la densité de quantité d'électricité, $\vec{\Delta l} = \mathrm{N}\, ev/c$; quant à la notion vectorielle de densité d'intensité $\overrightarrow{\Delta i}$, elle est englobée dans celle de densité de quantité d'électricité puisque $\vec{\Delta i} = \mathrm{N}\, ev = c\, \vec{\Delta l}$.

L'intervention du vecteur quantité d'électricité permet d'établir un parallélisme complet entre le concept de moment cinétique et celui de moment magnétique. Envisageons, en effet, un électron décrivant, dans le temps $\mathfrak{T}$, une orbite quasi circulaire, de rayon r, limitant une surface S; le moment de la quantité de mouvement est quantifié et a une expression bien connue :

$$(1) \qquad \hat{\mathrm{C}} = \frac{m_0 v r}{\sqrt{1-\beta^2}} = n\,\frac{h}{2\pi},$$

et, si nous désignons par $2\hat{\mathrm{M}}$ le moment de la quantité d'électricité, il vient

$$(2) \qquad 2\hat{\mathrm{M}} = e\,\frac{v}{c}\,r = e\,\frac{2\pi r^2}{c\mathfrak{T}} = 2e\,\frac{\mathrm{S}}{c\mathfrak{T}},$$

ce qui montre que $\hat{\mathrm{M}}$ n'est autre que la grandeur appelée couramment

---

([1]) *Gravitation, lumière et électromagnétisme*, p. 33.

moment magnétique ([1]). Dès lors, en combinant (1) et (2), on peut écrire

$$2\overset{\curlywedge}{\mathrm{M}} = \overset{\curlywedge}{\mathrm{C}}\,\frac{e\sqrt{1-\beta^2}}{m_0 c} = n\,\frac{eh}{2\pi m_0 c}\sqrt{1-\beta^2},$$

de telle sorte que nous remarquons, en passant, que le moment magnétique n'est pas quantifié en toute rigueur ; il n'est permis de parler du magnéton $eh/2\pi m_0 c$ qu'à la condition de négliger β^2 devant l'unité.

L'émission des ondes comporte une libération de quantités de mouvement et de quantités d'électricité en même temps qu'une libération d'énergie; c'est ainsi que, lors de l'émission de la lumière, les deux libérations vectorielles résultent respectivement de la variation du moment cinétique et de celle du moment magnétique de l'atome émetteur. Pour déterminer les caractères de l'empreinte dont les ondes se trouvent ainsi marquées et qu'elles conservent dans leur propagation, rappelons qu'il découle de nos publications précédentes que, dans la matière aussi bien que dans le vide, la loi de la gravitation fait intervenir la courbure moyenne de l'univers. Dans le vide, cette courbure est nulle et si, dans une certaine région, l'éther se trouve déplacé d'une quantité $\vec{u}$, normalement à sa position d'équilibre, on obtient immédiatement l'équation $\partial^2 u/\partial t^2 = c^2 \Delta u$; or, Δu n'étant autre que la courbure moyenne, on voit que, si cette courbure est nulle, il règne un simple champ de gravitation et que, dans le cas contraire, au champ de gravitation se superpose un phénomène qui se propage; c'est l'onde électromagnétique non polarisée ne jouissant pas de propriétés vectorielles. De telles propriétés ne se manifestent que du fait que la vibration s'établit obliquement, par rapport à la position d'équilibre de l'éther ([2]).

Désignons par $\vec{V}$ la composante de la vitesse du mouvement vibratoire mesurée perpendiculairement à $\vec{u}$; il lui correspond une densité de quantité de mouvement et une densité de quantité d'électricité. Il est d'ailleurs à

([1]) La définition du moment magnétique, comme moment de la quantité d'électricité, est valable quel que soit l'aspect du courant qui lui donne naissance (conduction, convexion ou déplacement) ; la véritable grandeur de ce moment est, bien entendu, $2\overset{\curlywedge}{\mathrm{M}}$ et non $\overset{\curlywedge}{\mathrm{M}}$.

([2]) C'est la composante orientée suivant $\vec{u}$ qui assure la cohérence des ondes émises par un grand nombre d'atomes, quel que soit l'état de polarisation de chaque onde élémentaire.

considérer que, $\vec{V}$ variant d'un point à un autre, il se produit, dans l'éther, des dilatations et des condensations qui modifient localement sa densité μ; toutefois, celle-ci ne dépendant pas directement du temps, la dérivée partielle $\partial\mu/\partial t$ est nulle et l'équation de continuité du milieu se réduit à $\mathrm{div}(\mu V) = 0$. La densité de quantité de mouvement étant proportionnelle à la densité de quantité d'électricité, il en résulte immédiatement que la divergence de celle-ci est également nulle. Ainsi, les vibrations électromagnétiques polarisées sont constituées par de véritables courants électriques, et, pour interpréter ceux-ci d'une façon complète, il est indispensable de recourir à une double représentation vectorielle qui englobe la doctrine de Fresnel et celle de Maxwell; loin d'être en opposition, les conceptions de ces deux savants se complètent.

Mais, le flux des deux vecteurs en cause étant conservatif, le courant est tourbillonnaire, et c'est pourquoi il se trouve accompagné d'un champ magnétique qui, lui aussi, comporte un double aspect. Ce champ est caractérisé par deux autres vecteurs associés, et l'expression du tourbillon montre immédiatement que l'un est de la nature d'une densité de moment cinétique et l'autre de celle d'une densité de moment magnétique; ce dernier est la force magnétique.

On reconnaîtra sans peine que la propagation, le courant et la force magnétique sont orientés suivant trois directions orthogonales entre elles.

SPECTROSCOPIE. — *Recherche des métaux alcalins dans les minéraux.* Note de M. R. **Bossuet**.

Dans une Note précédente [1], nous avons indiqué un procédé de recherches de traces de métaux alcalins par la spectrographie; nous avons également mesuré le degré de sensibilité des raies les plus caractéristiques de chaque métal.

Le but du présent travail a été d'appliquer cette technique à la recherche des métaux alcalins dans les minéraux où ils sont le plus souvent engagés dans des combinaisons silicatées.

On commence par mettre en solution les métaux alcalins par la méthode de Lawrence Smith en attaquant au rouge le minéral au moyen d'un mélange de carbonate de calcium et de chlorure d'ammonium. La solution

---

[1] *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 469.

provenant de cette attaque est traitée par le procédé décrit précédemment (*loc. cit.*).

Nous avons analysé une série de minéraux alcalins (collections du Muséum et de l'École des Mines) en limitant les prises à $0^g,5$. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Nature du minéral (Prise max. $0^g,5$).	Métaux alcalins décelés. Les métaux de constitution sont entre [ ].				
Lépidolite (Madagascar) — Ambazac (Haute-Vienne)..	[Li]	Na	[K]	Rb	Cs
Biotite. Chanteloube (Haute-Vienne) — dans gigantolite. Tammela (Finlande)...............	Li	»	»	»	»
Muscovite. Sainte-Féréole (Corrèze) — Puy Mathieu (Haute-Vienne).....................	»	»	»	»	»
» Tarascon (Ariège).........................	»	»	»	»	
Microcline (Oural) — Mont Bity (Madagascar) — Antaboaka (Madagascar)..................	»	»	»	»	»
» Tsilaizina (Madagascar) — Roche Mouron (Saône-et-Loire).....................	»	»	»	»	»
» dans pegmatite écrasée. Massif du Vohitsiombe (Madagascar)..................	»	»	»	»	»
» en association graphique avec quartz. Sam Son (N. Annam).....................	»	»	»	»	»
» variété amazonite. Pike's Peak (Colorado).		»	»	»	
Orthose (Ile d'Elbe)............................	»	»	»	»	
» ferrifère. Itrongay (Madagascar) — variété adulaire (Saint-Gothard)................		»	»	»	
Ponce rhyolitique (Mont-Dore)....................	»	»	»	»	»
Pegmatite à danburite. W. Andina (Madagascar).....	»	»	»	»	»
» à tourmalines. Val d'Andlau (Vosges)....	»	»	»	»	»
Phlogopite. Ampandrandava (Madagascar).........		»	»	»	»
Leucite. Tavolato (Latium, Italie)..................		»	»	»	»
Néphéline. Ile de Los (Guinée)....................	»	[Na]	»	»	
Béryl. Pont-de-Barost (Haute-Vienne).............	»	Na	K	»	»
Pollux. Buckfield (Maine, États-Unis).............	»	»	»	»	[Cs]
Pétalite. Utö (Suède).............................	[Li]	»	»	»	
Triphane. Minas Geraes (Brésil) — Maharitra (Madagascar)............................	»	»			
Paragonite. Monte Campione (Saint-Gothard)......		[Na]	»	»	
Oligoclase. Ytterby (Suède).......................		»	»		
Albite. Kiribinsky (Sibérie).......................		»	»		
Chabasie. Naalsoe (Iles Feroe) [Ca]................		»	»		
Mésotype. Parentignat (Auvergne).................		»			
Anorthite (N^lle^-Calédonie) — Somma (Vésuve) [Ca]..		Na	»		
Labrador. Benonoka (Madagascar) [Ca]............		»	»		
Heulandite. Berufiord (Islande) [Ca]...............		»	»		

La présence du lithium n'a été admise que par l'observation de la raie λ 6.104 U_2, la raie λ 6.708 U_1 étant visible avec presque tous les silicates.

On peut remarquer que, contrairement aux vues de Barbier ([1]), et d'accord avec les résultats de M. W. Vernadsky ([2]), nous avons constaté la présence du rubidium et du lithium dans les orthoses et les microclines, ce qui infirme la distinction proposée par Barbier pour classer les feldspaths potassiques.

Nous pouvons ajouter, d'après nos expériences, les observations suivantes qui confirment des faits en partie déjà connus :

Les minéraux dans la constitution desquels entre le potassium sont ceux qui renferment des métaux alcalins rares. Les minéraux dans la constitution desquels entrent le lithium, le sodium ou le calcium, et ne contenant pas ou peu de potassium, en sont exempts.

Le rubidium est rencontré avec une plus grande fréquence que le cæsium; mais dans le pollux lui-même, qui est le minerai du cæsium, on ne trouve le potassium qu'à l'état de traces.

Les métaux alcalins rares se concentrent dans les feldspaths potassiques et les micas. Les minéraux de formation secondaire, tels que les zéolites, les silicates sodiques et calcosodiques, n'en renferment pas.

ÉLECTROOPTIQUE. — *Sur la dispersion de biréfringence électrique de l'éther éthylique.* Note de M. **Marcel Schwob**, transmise par M. A. Cotton.

Avec R. Lucas ([3]), j'ai signalé l'existence de dispersions de biréfringences électriques et magnétiques *anormales*, en contradiction avec la formule d'Havelock. Nous avons montré que ces phénomènes s'interprétaient (de même que les dispersions rotatoires anormales) par l'existence d'équilibre entre des structures moléculaires différentes des corps étudiés.

D'autre part, Lyon ([4]) et Becker ([5]) avaient signalé que l'éther éthylique

---

([1]) P. Barbier, *Bull. Soc. fr. de Minéralogie*, 31, 1908, p. 152.

([2]) W. Vernadsky et E. Revoutsky, *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 1372.

([3]) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2296.

([4]) N. Lyon, *Annalen der Physik*, 46, 1915, p. 753.

([5]) G. Becker, *Annalen der Physik*, 76, 1925, p. 849.

présentait une dispersion de biréfringence électrique nettement plus petite que celle prévue par la loi d'Havelock. Il était intéressant, dans ces conditions, d'étudier de nouveau ce corps, d'autant plus que les valeurs indiquées par Lyon et Becker ne sont pas concordantes entre elles.

J'ai donc effectué cette étude à l'aide de la méthode de Chaumont et du dispositif stroboscopique déjà décrit ([1]).

L'éther pur employé était desséché sur sodium dégraissé.

Les cellules de Kerr utilisées, et qui seront décrites ailleurs, permettaient une dessiccation permanente de l'éther au moyen de sodium placé dans une tubulure auxiliaire.

Une enveloppe thermostatique, à circulation d'eau permettait de maintenir la température constante à une fraction de degré près.

La grande résistivité électrique de l'éther rigoureusement anhydre nous a permis d'employer, sans effet Joule appréciable, une tension alternative de valeur efficace 14 000 volts, avec une distance d'électrodes de 7^{mm}.

Dans ces conditions le champ, au moment de la mesure, est d'environ 30 000 volts/cm,

La longueur de liquide traversé a pu atteindre sans inconvénient 35^{cm}.

La mesure se traduit alors par des rotations de l'analyseur de l'ordre de 3 degrés.

Les écarts entre deux lectures atteignent $1/100^e$ de degré. La précision du $1/100^e$ en valeur relative, sur la différence de ces lectures, est donc assurée.

Les résultats ci-dessous sont rapportés au sulfure de carbone à la même température que le corps étudié, soit 17° C.

Biréfringence de l'éther éthylique anhydre rapportée au sulfure de carbone à 17° C.

Biréfringence du sulfure de carbone à 17° C = 100. Température $\theta = 17°$.

Longueurs d'onde	5780 Å	5460 Å	4360 Å
Biréfringence électrique	$\beta_J = 20,1$	$\beta_V = 20,9$	$\beta_I = 27,6$
Dispersion	$\frac{\beta_I}{\beta_J} = 1,37$	$\frac{\beta_I}{\beta_V} = 1,31$	

La loi d'Havelock prévoit des valeurs voisines de 1,33 et 1,25.

Cette dispersion, légèrement supérieure à celle prévue par la loi d'Havelock, est donc *normale*.

([1]) R. Lucas et M. Schwob, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1729.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur l'effet photoélectrique interne dans les diélectriques liquides.* Note de M. G. LIANDRAT, présentée par M. Ch. Fabry.

W. H. Eller (¹) a observé récemment, pour l'huile de paraffine et divers hydrocarbures saturés liquides, une augmentation de conductibilité sous l'action de la lumière ultraviolette de l'arc au mercure, en prenant toutes les précautions nécessaires pour ne pas éclairer les électrodes. Les observations antérieures n'établissaient pas d'une manière certaine l'existence d'un effet de volume indépendant de toute émission parasite des électrodes (²).

J'ai pu observer la photoconductibilité du tétrachlorure de carbone remplissant une cellule de silice fondue limitée par deux fenêtres planes. A l'intérieur de cette cellule, deux électrodes de nickel laissent entre elles un volume de 1^{cm^3} environ, facile à éclairer tout en évitant l'action du rayonnement sur les électrodes. Celles-ci sont supportées par des tiges de nickel soudées à des fils très fins de tungstène scellés dans le quartz. La cellule est raccordée par un intermédiaire quartz-pyrex, à un appareil en pyrex permettant de distiller plusieurs fois le tétrachlorure de carbone dans le vide. Un champ électrique de 2000 volts/cm, appliqué pendant plusieurs jours, m'a permis d'abaisser la conductivité du liquide dans l'obscurité jusqu'à 10^{-16}/ohm^{-1}/cm^{-1}. Après quoi, l'éclairement par le rayonnement total de l'arc au mercure (arc George-Gallois) permettait d'atteindre en 1 heure environ une conductivtié dix fois supérieure, persistant longtemps après extinction de la lampe pour reprendre sensiblement la valeur primitive après 2 heures environ. La grandeur et surtout l'irrégularité des conductivités obtenues sans éclairement montrent que le tétrachlorure de carbone n'a pas été suffisamment purifié. Pour expérimenter en lumière dispersée et déterminer la courbe spectrale de sensibilité, il est de toute nécessité d'obtenir au préalable un liquide de conductivité stable inférieure à 10^{-17}. Il semble donc indispensable d'entreprendre la purification suivant la longue et pénible méthode indiquée par Jaffé (³), comportant de nombreuses distillations alternées avec des applications d'un champ électrique

(¹) WILLARD, H. ELLER, *Journ. Opt. Soc. Amer.*, 20, 1930, p. 71-80.

(²) G. SZIVESSY et K. SCHÄFER, *Ann. der Phys.*, 35, 1911, p. 511-523; S. TIMPANARO, *Nuovo Cimento*, 24, 1922, p. 203-219.

(³) G. JAFFÉ, *Ann. der Phys.*, 25, 1908, p. 257-284, et 28, 1909, p. 326-335.

intense. En effet, l'inertie de la photoconductibilité ne laisse aucun espoir de séparer le courant photoélectrique d'un courant d'obscurité du même ordre, au moyen d'un éclairement modulé et d'un amplificateur basse fréquence.

ÉLECTROCHIMIE. — *Propriétés électrochimiques des électrodes photosensibles à sels de cuivre.* Note de M. **René Audubert**, présentée par M. Perrin.

L'expérience montre qu'une lame de cuivre recouverte d'une substance photosensible fonctionne comme une électrode de cuivre non altérée.

Lorsqu'on mesure le potentiel E de diverses électrodes photosensibles, Cu/Cu^2O, Cu/CuO, $Cu/CuO - Cu^2O$, Cu/ couche de phénosafranine Cu/ couche de bleu de Nil, etc. dans des solutions de sulfate de cuivre en fonction du potentiel E′ d'une électrode de cuivre dans les mêmes conditions, on obtient, pour les couples précédents, les relations suivantes :

$E = 0,92E' + 0,014$;	en volt pour	Cu/CuO,
$E = 0,98E' + 0,003$;	»	Cu/CuO,
$E = 1,00E' - 0,006$;	»	Cu/CuI,
$E = 0,98E' - 0,010$;	»	Cu/bleu de Nil,
$E = 1,02E' - 0,016$;	»	Cu/phenosafranine,
$E = 0,98E' + 0,004$;	»	Cu/CuO — CuO.

Ces résultats montrent que, si l'on désigne par $[Cu^{++}]$ l'activité du cation cuivrique dans la solution, on a

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F}\log[Cu^{++}], \tag{1}$$

E_0, potentiel normal, est légèrement différent de celui du cuivre pur et varie d'une électrode à l'autre; sa valeur peut être déterminée par la méthode d'extrapolation de Lewis.

Le potentiel E est lié d'une part à un équilibre entre les ions Cu^+ et Cu^{++}, d'autre part à un processus d'oxydo-réduction dans lequel intervient l'oxygène, conformément à

$$\left\{\begin{array}{l} 2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + Cu, \\ Cu^+ + \frac{1}{4}O^2 + \frac{1}{2}H^2O \rightleftharpoons Cu^{++} + \overline{O}H. \end{array}\right. \tag{2}$$

Si l'on applique la loi d'action des masses à ces différents équilibres, on

a, en désignant par k la constante du premier et par k' celle du second :

$$[Cu^{++}] = \frac{k[O^2]^{\frac{1}{2}}}{k'^2[OH]^2}.$$

Cette relation peut être soumise au contrôle de l'expérience.

Supposons en particulier $[O^2] =$ const. Cette condition, qui est réalisée dans un milieu tamponné, l'est aussi dans des solutions de sels normaux de cuivre : NO^3Cu, SO^4Cu, qui, en présence d'air, peuvent être considérées comme des réservoirs d'oxygène à pression constante; bien que la mesure soit difficilement reproductible, on constate que, dans ces solutions à pH $= 4$, le potentiel d'une électrode de platine est voisin de $E_h = 0,298$ à $0,007$ volt près au maximum, ce qui correspond à $rH^2 = 27$. On peut donc considérer, aux erreurs d'expériences près, l'activité de l'oxygène du milieu comme sensiblement constante.

Par suite, la relation (3) s'écrit en tenant de (1), en posant $[O^2] = K$ et en désignant par k_w la constante d'ionisation de l'eau :

$$E = A + \frac{RT}{F}\,\mathrm{pH},$$

où la constante A est égale à

$$E_0 - \frac{RT}{2F}\log\frac{kK^{\frac{1}{2}}}{k'^2 k_w^2}.$$

L'expérience donne respectivement, pour les électrodes précédentes, entre pH $= 3,5$ et pH $= 5,5$ les relations suivantes :

$$E = -0,203 + 0,058\,\mathrm{pH},$$
$$E = -0,171 + 0,060\,\mathrm{pH},$$
$$E = -0,185 + 0,059\,\mathrm{pH},$$
$$E = -0,166 + 0,058\,\mathrm{pH}.$$

Ces résultats établissent donc que, dans une échelle de pH, qui correspond précisément à celle où les forces électromotrices photovoltaïques sont reproductibles et où la substance photosensible ne subit point d'altération, le potentiel de l'électrode est lié à un processus d'oxydo-réduction dans lequel intervient l'oxygène.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du système* SO^4H^2, SO^4Mg, H^2O. Note [1] de M. **René Arditti**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Le système eau-sulfate de magnésium a été l'objet de recherches de la part de nombreux expérimentateurs, en particulier Étard [2], Mulder [3], Kupper [4]. Les chiffres donnés par ces auteurs sont assez discordants. J'ai repris cette étude et j'ai obtenu des résultats, qui, confirmant assez bien ceux de Mulder, peuvent entre 0° et 80° centigrades être représentés par la formule

$$y(t) = \frac{26{,}8 + 0{,}47\,t}{126{,}8 + 0{,}47\,t}$$

où $y(t)$ représente, à $t°$, la teneur en sulfate de magnésium de 100g de solution.

Pour le système ternaire SO^4H^2, SO^4Mg, H^2O, j'ai déterminé trois

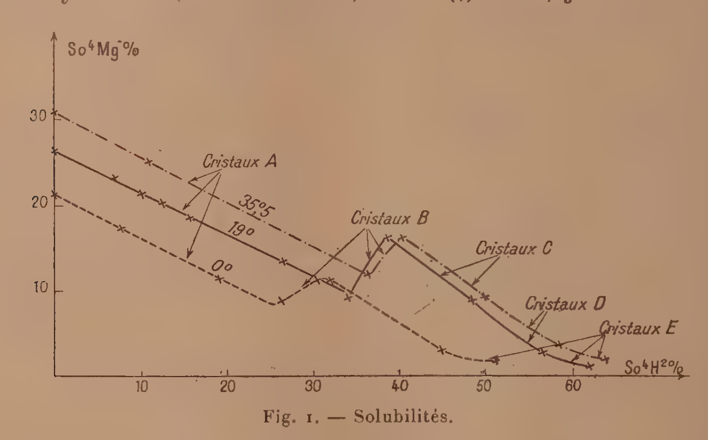


Fig. 1. — Solubilités.

isothermes de solubilité aux températures 0°, 19° et 35°,5, isothermes représentées (*fig.* 1). J'ai porté en ordonnées la teneur en sulfate de magnésium de 100g de la solution, et en abscisses la teneur en acide sulfurique libre. Le taux d'acide libre a été déterminé soit par gravimétrie, soit par volumétrie. Les résultats ont toujours été concordants.

---

(1) Séance du 1er mai 1933.

(2) Étard, *Ann. Chim. Phys.*, 2, 1894, p. 54.

(3) Muldes, *Thèse Rotterdam*, 1864.

(4) Kupper, *Caliche*, 8, 1927, p. 467.

Les points utilisés pour le tracé des isothermes correspondent à des états d'équilibres stables. Ils ont, en effet, été obtenus soit en précipitant par de l'acide sulfurique la solution aqueuse saturée de sulfate heptahydraté, soit en dissolvant dans des mixtes d'acide sulfurique et d'eau, du sulfate de magnésium heptahydraté ou anhydre (celui-ci préparé par calcination ou par déshydratation prolongée dans le vide à partir de l'heptahydrate).

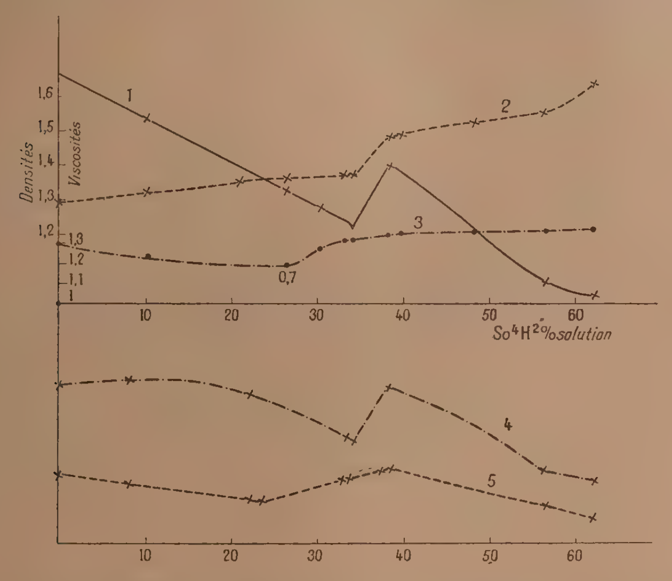


Fig. 2. — 1, courbe de solubilité à 19°; 2, courbe de densité ternaire à 19°; 3, courbe de viscosité ternaire à 19°; 4, différence des densités ternaire-binaire; 5, différence des viscosités ternaire-binaire.

Aux discontinuités observées sur ces courbes correspondent des changements dans la composition de la phase solide en équilibre avec la phase liquide. Montemartini et Losana (¹) qui ont étudié le système ternaire à 12°,5 ont trouvé certaines de ces discontinuités, mais ne semblent pas toujours être parvenus aux équilibres thermodynamiquement stables; ils indiquent, en effet, en plusieurs points — autres que les points de transition — la coexistence de deux phases solides avec la phase liquide.

Les phases solides que j'ai obtenues ont des compositions et des aspects différents. L'heptahydrate, qui se dépose dans les milieux les moins riches

(¹) Montemartini et Losana, *Industria Chimica*, 4, 1929, p. 199.

en acide, se présente sous son aspect habituel de gros cristaux orthorhombiques. Les autres sels au contraire sont constitués, bien que leur formation ait été très lente (plusieurs jours) par de microcristaux. Au moment de mes déterminations l'observation microscopique permettait toujours de reconnaître l'homogénéité de la phase solide, ce que l'on n'observait d'ailleurs qu'au bout d'un temps assez long.

L'analyse des diverses phases solides qui ont été rapidement essorées puis essuyées entre des plaques poreuses a permis de leur attribuer pour formules :

Cristaux (A)	$SO^4Mg, 7H^2O$
Cristaux (B)	$SO^4H^2, SO^4Mg, 3H^2O$
Cristaux (C)	SO^4H^2, SO^4Mg
Cristaux (D)	$2SO^4H, 3SO^4Mg$
Cristaux (E)	$SO^4H^2, 3SO^4Mg$

J'ai enfin étudié la variation de propriétés physiques de la phase liquide en fonction du taux d'acide. Les résultats à la température de 19° sont représentés (*fig.* 2). Les points anguleux des courbes relatives à la viscosité et à la densité correspondent à des points anguleux de la courbe de solubilité à la même température. La chose est plus nette encore si l'on considère les différences entre les valeurs de la viscosité (ou de la densité) du mélange ternaire et celles du mélange binaire d'eau et d'acide sulfurique de même taux d'acide.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse thermique du système chlore-trichlorure de bore.* Note de M. **W. Graff**, présentée par M. H. Le Chatelier.

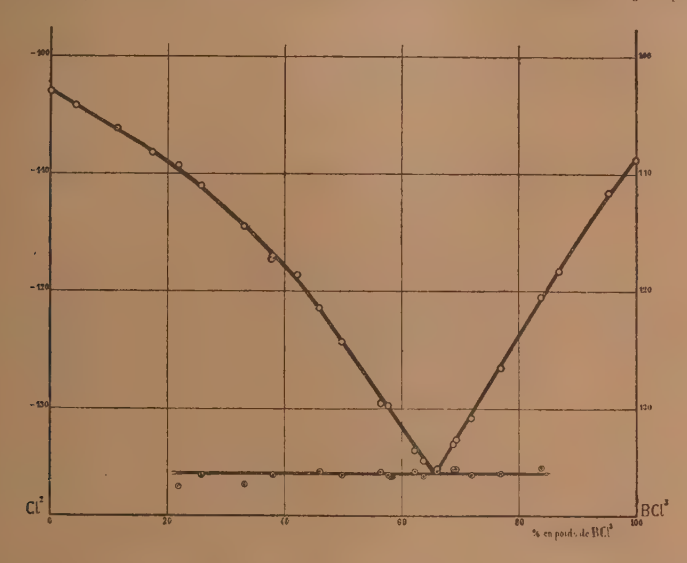
La formule des principaux composés du bore s'accorde avec la trivalence de cet élément. Cependant une valence plus élevée pourrait être adoptée dans le cas de certains hydrures. Ainsi la valence 4 expliquerait l'analogie des formules de H^6B^2 et de l'éthane. Pour cette raison et par analogie avec ce qui se passe pour l'arsenic, on pouvait supposer qu'un chlorure plus riche en halogène que Cl^3B se formerait à basse température en présence d'un excès de chlore. C'est pour vérifier ce fait que nous avons entrepris l'étude de la courbe de fusibilité des mélanges de chlore avec le seul chlorure de bore connu Cl^3B.

Appareil. — Les divers mélanges ont été obtenus par distillation dans le vide des

constituants pesés dans des ampoules scellées dont la pointe, introduite dans la voie d'un robinet de verre, était brisée par une simple rotation de la clé [1].

A l'intérieur du tube laboratoire étaient fixés dans la partie centrale, un thermomètre à isopentane divisé en 1/5e de degré et un fil de platine d'une résistance voisine de 50 ohms à 0°.

Ce dernier, introduit dans un dispositif en pont de Wheatstone, permettait l'enregistrement de la courbe de refroidissement. Autour des thermomètres, un agitateur électromagnétique en platine, du modèle imaginé par Beckmann [2], assurait l'homogénéité du mélange et facilitait sa cristallisation. Le refroidissement jusqu'aux envi-



rons de —150° s'effectuait lentement (en 2 heures environ), à l'aide d'oxygène liquide agissant à travers une gaine mauvaise conductrice de la chaleur.

Trois séries de mesures ont été réalisées. La première en ajoutant des proportions croissantes de chlorure de bore à un poids déterminé de chlore, la seconde en partant du chlorure pur et en le chargeant de plus en plus de chlore, la troisième destinée à fournir des points de vérification aux endroits délicats de la courbe.

Pour chaque expérience, la courbe de refroidissement était obtenue par lecture directe du thermomètre à isopentane et par inscription sur un galvanomètre enregistreur Rengade.

Résultats. — Le point de fusion du chlore a été trouvé à $-103° \pm 0°,3$, celui du chlorure de bore à $-108°,7 \pm 0,3$.

---

(1) Hackspill et Couder, *Chimie et Industrie*, 1924, p. 404.

(2) Beckmann, *Z. Elektr.*, 15, 1909, p. 385.

Eucken et Karwat (¹) avaient trouvé —102°,3 pour le chlore, Stock et Priess (²) —107° pour le chlorure.

Ces deux corps sont, à l'état liquide, miscibles en toutes proportions.

La courbe ci-dessus donne les points de fusion en fonction de la composition. Aucune combinaison n'est mise en évidence, seul un palier d'eutectique apparaît avec netteté pour les mélanges contenant de 20 à 85 pour 100 de chlorure de bore. Ce palier se trouve à $-135°,4 \pm 0,3$, il correspond sensiblement à la composition pondérale suivante : 65,5 pour 100 de Cl^3B et 34,5 de chlore. Les erreurs dues à la surfusion sont négligeables, cette dernière n'ayant jamais nécessité une correction supérieure à un demi-degré pour le point de solidification commençante.

En résumé, l'analyse thermique du système chlore-chlorure de bore ne montre l'existence d'aucun chlorure nouveau, et par conséquent d'aucune valence du bore, supérieure à trois.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques phénomènes de chimie superficielle.* Note de M. **René Dubrisay** et Mlle **Paulette Drouot**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Les considérations thermodynamiques développées par Gibbs (³) permettent de prévoir dans une solution complexe le sens des différences de composition entre la masse liquide et la surface libre. L'un de nous a montré qu'il était possible de baser sur cette observation une véritable méthode de fractionnement (⁴). Mais on peut aller plus loin : si l'on considère une solution de plusieurs corps différents susceptibles de réagir les uns sur les autres suivant des réactions réversibles, il doit se produire entre la masse liquide et la couche libre un déplacement d'équilibre correspondant à la formation des corps les plus actifs au point de vue capillaire (⁵). Des expériences qualitatives de Deutsch (⁶) peuvent être interprétées en accord avec ce principe. Nous nous sommes proposé d'en donner des véri-

(¹) Eucken et Karwat, *Z. physik. Chemie*, **112**, 1924, p. 475.
(²) Stock et Priess, *Ber. d. chem. Ges.*, **47**, 1914, p. 311.
(³) Gibbs, *Scientific. Papers*, **1**, p. 219. Longmans Green and C°, Londres, 1906.
(⁴) René Dubrisay, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1076.
(⁵) Freundlich, *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1930.
(⁶) Deutsch, *Zeit. für phys. chem.*, **136**, 1928, p. 353.

fications quantitatives, et pour cela, nous avons, de même que dans des expériences antérieures, fait mousser des solutions complexes convenablement choisies et reconnu :

1° Que la composition du liquide de tête provenant de la condensation des mousses était différente de celle du liquide résiduel ou liquide de queue ;

2° Que la tension superficielle du liquide de tête était toujours inférieure à la tension superficielle du liquide de queue.

A la vérité, Jean Perrin [1] avait constaté déjà que dans une solution d'oléate alcalin le moussage provoquait une véritable décomposition du sel, les têtes étant plus riches en acide gras que les queues. Nous avons tout d'abord repris ces expériences en opérant sur des solutions de laurate contenant ou non un excès de base (soude, potasse ou triéthanolamine. Dans tous les cas, les résultats ont été conformes aux prévisions rappelées plus haut ainsi que le montrent, choisis entre beaucoup d'autres, les résultats mentionnés dans le Tableau I.

Tableau I. — *Solution primitive contenant* 1,25 *pour* 1000 *d'acide laurique.*

Nature de la base.	Soude.	Potasse.	Triéthanolamine.
Rapport moléculaire base/acide dans la solution primitive	0,91	1,28	1,12
Même rapport dans les têtes	0,79	1,05	0,89
Même rapport dans les queues	1,01	1,43	1,37
Rapport des tensions capillaires dans les queues aux tensions capillaires dans les têtes	1,26	1,28	1,24

Ces recherches ont été poursuivies dans des mélanges plus complexes. Nous avons tout d'abord opéré sur des solutions de laurate de potasse additionnées d'un excès de triéthanolamine. En raison de l'hydrolyse connue des sels d'acide gras, un partage doit s'établir entre l'acide et les deux bases : les chiffres suivants montrent que cette répartition est modifiée entre la surface libre et la masse du liquide, le sens de déplacement étant toujours celui qui a été indiqué :

---

(1) J. Perrin, *Ann. Physique*, **10**, 1919, p. 182.

Tableau II. — *Solutions à 1,25 d'acide laurique pour 1000.*

Rapports moléculaires.	Potasse / Acide laurique	Triéthanolamine / Acide laurique	Triéthanolamine / Potasse
Dans la solution primitive...	0,99	1,05	1,07
Dans les têtes..............	0,80	0,71	0,88
Dans les queues.............	1,09	1,26	1,14

Rapport des tensions superficielles dans les queues aux tensions superficielles dans les têtes : 1,43.

Des résultats tout à fait analogues ont été obtenus dans le cas du système acide borique-acide laurique soude (ou potasse).

Tableau III. — *Solutions contenant 1,25 d'acide laurique pour 1000.*

Rapport moléculaire : soude / acide borique		Rapport moléculaire : potasse / acide borique	
Solution primitive............	0,93	Solution primitive...........	1,00
Têtes......................	0,96	Têtes......................	1,10
Queues.....................	0,87	Queues.....................	0,95

CHIMIE PHYSIQUE. — *Stabilité des nitrocelluloses : distinction de la décomposition due à une combustion interne de la décomposition due à la saponification.* Note de M. **Desmaroux**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons montré (1) que la décomposition des nitrocelluloses, en l'absence de réactions secondaires venant des oxydes de l'azote, était probablement due à une combustion interne d'un des anneaux de glucose qui forment la chaîne, les anneaux voisins demeurant, peu s'en faut, intacts.

Si ces oxydes d'azote ne sont pas chassés soigneusement, il se forme entre l'eau, le peroxyde et le bioxyde dégagés une solution aqueuse d'acide nitrique et d'acide nitreux. Il en résulte que de la nitrocellulose baignant dans de l'acide nitrique dilué, où, par suite de la réduction de l'acide par la nitrocellulose, il se forme un équilibre analogue, est le système simplifié qui se rapproche le plus de celui où se produisent ces réactions secondaires.

Ces réactions peuvent se classer en : *a*, combustion primaire dont nous

(1) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1649.

avons parlé; *b*, saponification des groupes nitratés; *c*, coupure des liaisons entre anneaux. On peut grossièrement séparer *b* d'avec $a+c$ si l'on mesure *à la fois* la baisse d'azote et la perte de poids : il est facile, en effet, de calculer quelle est la part de cette perte qui est due à la baisse de l'azote. Il est plus malaisé de séparer *a* d'avec *c*.

Nous avons essayé dans quelques cas de faire grossièrement la part de *c* en dosant le glucose formé (le nitrate de glucose se décompose très rapidement en glucose et acide).

Comme exemple de décomposition sans réaction secondaire, nous avons choisi le chauffage de la nitrocellulose en autoclave à 132° dans une quantité d'eau suffisante pour diluer fortement l'acide qui se forme. Dans le tableau suivant, on trouvera pour quatre nitrocelluloses, après des durées variables de traitement : 1° les pertes de poids pour 1g (P); 2° les taux pour 100 d'azote (N); 3° le rapport (R) de (P) aux pertes de poids calculés en fonction de $(N_0 - N)$:

Taux d'azote initial.	16 heures à 132°.			24 heures à 132°.			32 heures à 132°.		
	P.	N.	R.	P.	N.	R.	P.	N.	R.
13.38.........	0,063	13,07	3,6	0,131	12,94	5,4	0,093	12,86	3,3
12.32.........	»	»	»	0,154	11,77	5,4	0,269	11,61	7,4
12.13.........	0,126	11,67	5,3	0,245	11,58	8,6	0,372	11,40	10,0
11.71.........	0,179	11,31	9,0	0,325	11,07	7,9	0,512	10,86	12,2

Ces résultats confirment que les réactions *a* et *c* sont de beaucoup prépondérantes; la saponification correspond seulement à 1/3 ou même 1/12e de la perte de poids. Dans les quelques essais où le glucose a été dosé (venant de la réaction *c*), on calcule que cette formation représente de 17 à 21 pour 100 de la perte de poids.

Pour étudier les réactions secondaires, nous avons chauffé à 40° deux de ces mêmes nitrocelluloses dans un grand excès d'acide nitrique de deux concentrations différentes et mesuré P, N et R.

N_0.	Concent. acide %.	T = 40°. Après 24 heures.			T = 40°. Après 48 heures.			T = 40°. Après 72 heures.		
		P.	N.	R.	P.	N.	R.	P.	N.	R.
13.38	25....	0,012	13,25	1,63	0,013	13,24	1,65	0,014	13,12	0,97
	45....	0,058	12,60	1,39	0,138	11,45	1,41	–	–	–
12.13	25....	0,00	11,93	–	0,022	11,83	1,49	0,029	11,72	1,42
	45....	0,265	10,09	2,76	(coton décomposé)			–	–	–

En moyenne *b* représente les deux tiers de la perte de poids. La réaction

s'expliquerait bien en gros par une saponification. Cependant, ce ne doit pas être une simple saponification puisque l'acide nitrique agit plus par son pouvoir oxydant que par ses ions H, car, si on le remplace par de l'acide sulfurique de même concentration, ce qui (très grossièrement il est vrai) représente une acidité du même ordre, les pertes de poids deviennent infimes.

Il est enfin surprenant de constater qu'à l'une et à l'autre épreuve, c'est la nitrocellulose la plus nitrée qui montre de beaucoup la plus forte résistance; c'est au contraire celle qui résiste le moins bien aux épreuves ordinaires de stabilité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la coulabilité des alliages ternaires*. Note de MM. **Albert Portevin** et **Paul Bastien**, présentée par M. Léon Guillet.

Les résultats obtenus sur la coulabilité des alliages binaires [1] nous ont incité à étudier la variation de la coulabilité des alliages ternaires et à mettre en évidence l'influence des intervalles de cristallisation successifs. Nous avons utilisé, pour ces essais, le même moule métallique en fonte à spirale plane et horizontale et comme système ternaire simple, le système plomb-étain-bismuth, dont on connaît le liquidus [2] et qui comporte trois solutions solides voisines des métaux purs, dont les domaines sont mal délimités (*fig.* 1).

Θ et F étant les températures de coulée et du début de la cristallisation primaire, les expériences furent faites à surchauffe liquide Θ-F constante et égale à 100°, puisque, en première approximation, la coulabilité Λ est proportionnelle à Θ-F.

Alliages Sn-Bi, Bi-Pb, Pb-Sn. — La coulabilité suit les lois précédemment indiquées par nous et est maximum lorsque la fusion est congruente (eutectiques).

Alliages Sn-Bi-Pb. — Nous avons exploré le diagramme à l'aide de sections verticales convenablement choisies : sections rectilignes transversales telles que M'N' et $E'_1E'_2$ (*fig.* 2) et sections curvilignes, E'_1E', E'_2E', E'_3E, suivant des lignes eutectiques binaires (*fig.* 3).

---

[1] A. Portevin et P. Bastien, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 850.

[2] Charpy, *Comptes rendus*, **126**, 1892, p. 1569; Shepherd, *Journ. Phys. Chemistry*, **6**, 1902, p. 519.

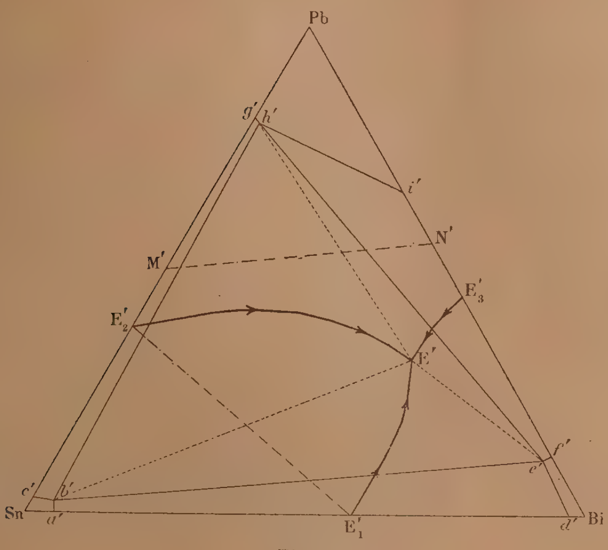


Fig. 1.

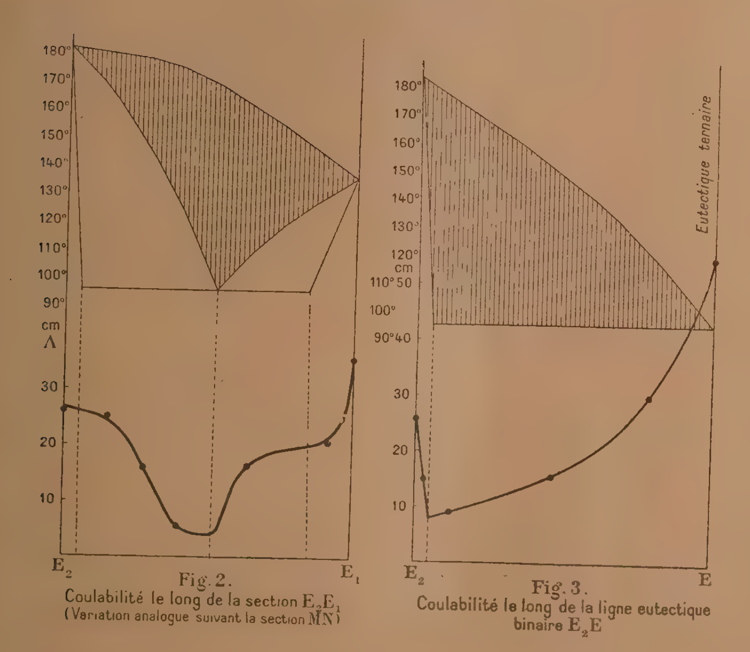


Fig. 2.
Coulabilité le long de la section E_2E_1
(Variation analogue suivant la section MN)

Fig. 3.
Coulabilité le long de la ligne eutectique binaire E_2E

Des expériences faites, il nous est apparu ressortir les conclusions suivantes :

a. La coulabilité de l'eutectique ternaire ($\Lambda = 55^{cm}$) est un maximum absolu par rapport aux coulabilités des eutectiques des systèmes binaires de base ($\Lambda_{Sn-Bi} = 36^{cm}$; $\Lambda_{Bi-Pb} = 30^{cm}$; $\Lambda_{Pb-Sn} = 26^{cm}$).

b. La coulabilité des alliages ternaires varie en sens inverse de l'intervalle de cristallisation primaire, dont le rôle est primordial, l'intervalle de cristallisation secondaire n'intervenant qu'à titre de correctif; de ceci résulte que :

1° Les lignes eutectiques binaires E_1E, E_2E, E_3E correspondent à des lignes de crête de la surface de coulabilité (intervalle de cristallisation primaire nul) et la coulabilité le long de ces lignes de crête varie alors en sens inverse de l'intervalle de cristallisation secondaire (*fig*. 3).

2° Pour des intervalles de solidification comparables, les alliages dont les cristaux primaires sont ceux de bismuth à faciès polyédrique ont une coulabilité plus grande que ceux à cristaux primaires dendritiques de plomb ou d'étain, ce qui confirme l'influence, que nous avons déjà signalée, du faciès primaire.

3° Les droites bE, cE, hE d'intersection des surfaces réglées de cristallisation secondaire correspondent à des vallées de la surface de coulabilité ternaire (intervalle de cristallisation primaire maximum) (*fig*. 2).

Ces résultats nous ont permis d'apporter quelques corrections aux domaines des solutions solides, dont l'étendue n'avait été indiquée jusqu'ici que sommairement ([1]). L'ensemble de nos études sur la coulabilité des alliages binaires et ternaires nous a fait apparaître la détermination de cette propriété complexe comme un nouveau moyen d'investigation pour trouver les compositions eutectiques et même délimiter les domaines des solutions solides.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la précipitation de l'iodure d'antimoine et sur son hydrolyse*. Note ([2]) de M. **F. François**, présentée par M. H. Le Chatelier.

I. Les sels d'antimoine présentent peu de réactions de précipitation colorées. Mazuir ([3]) a cependant indiqué que l'addition à une solution de sel

---

([1]) Shepherd, *loc. cit*.

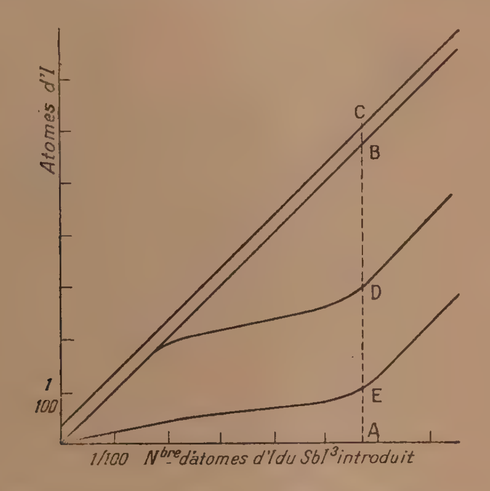
([2]) Séance du 1er mai 1933.

([3]) *Annales de Chimie analytique*, 2e série, 2, 1920, p. 9.

d'antimoine, d'iodure de potassium à 10 pour 100, puis d'un peu d'acide sulfurique pur donnait un précipité floconneux rouge brique sur la nature duquel il n'a pas insisté.

Avec des solutions contenant par litre 1/30e mol-gr de chlorure d'antimoine, et 3 mol-gr au moins d'acide sulfurique, le précipité obtenu par addition d'iodure de potassium est, ainsi que nous l'a montré l'analyse, SbI^3 pur, rouge vif, d'aspect très caractéristique.

Le remplacement de SO^4H^2 par d'autres acides minéraux ne provoque pas la formation du précipité : cependant les solutions concentrées d'acide orthophosphorique donnent lieu au même phénomène. La précipitation



OA = AB : nombre d'atomes d'I du SbI^3 introduit.
BC : » » » du HI introduit (dans 30$^{cm^3}$).
EC : » » » total de la liqueur finale.
DB : » » » du SbI^3 de la liqueur finale.
ED : » » » du HI produit dans la réaction.
EA : » » » du SbI^3 dans le solide.

Composition du solide : $\frac{2\,AE}{ED} = \frac{\text{nombre de molécules de } SbI^3}{\text{nombre de molécules de } Sb^2O^3}$.

Composition de la liqueur : $\frac{DB}{3(ED + BC)} = \frac{\text{nombre de molécules de } SbI^3}{\text{nombre de molécules de HI}}$.

est en relation avec le pouvoir déshydratant de l'acide sulfurique, non avec ses propriétés acides.

II. Lorsque la concentration de l'acide sulfurique est insuffisante, le précipité obtenu est orangé : ce n'est plus SbI^3, mais le résultat de son hydrolyse. Nous avons donc repris l'étude complète de l'hydrolyse de

l'iodure d'antimoine par l'eau et l'acide iodhydrique étendu. Cooke [1], Sérullas [2] ont signalé les oxyiodures

$$SbOI(Sb^2O^2, SbI^3) \text{ et } Sb^4O^5I^2(Sb^2O^3, 2SbI^3).$$

Des masses variables d'iodure d'antimoine ont été mises en contact avec un volume constant d'eau distillée ou de solutions d'acide iodhydrique (de concentration comprise entre 0,1 N et 0,6 N) en tube fermé. L'agitation a été réalisée pendant une quinzaine de jours, à la température ordinaire, à l'abri de la lumière. J'ai vérifié qu'au bout de ce temps l'équilibre était établi.

Quelle que soit la concentration de l'acide introduit, l'examen des courbes représentatives du phénomène permet de distinguer quand on fait croître les masses du SbI^3 mises en jeu :

a. Une série de tubes pour lesquels l'analyse montre l'absence de sel d'antimoine en solution. La quantité de HI formé par la réaction croît proportionnellement à la masse de SbI^3 introduite. La composition de la phase solide est donc constante; elle répond à $SbI^3, 2.Sb^2O^3$.

A la température ordinaire, un excès d'eau considérable (1 litre d'eau pour 5/1000 mol de SbI^3) n'a pas rendu l'hydrolyse plus complète.

b. Une série de tubes où l'antimoine existe dans la liqueur et croît régulièrement avec l'iodure introduit; le HI formé augmente beaucoup moins rapidement. La composition du solide varie d'une façon continue jusqu'à atteindre sensiblement celle qui correspond à SbOI, mais sans s'y fixer.

c. Une série de tubes dans lesquels le résidu solide, nettement inhomogène laisse voir une accumulation croissante de SbI^3, constituant une phase nouvelle. La liqueur après réaction présente une composition constante. Cette composition est la même quelle que soit la teneur initiale en HI. Le SbI^3 et HI libres y sont dans le rapport $3.SbI^3/8.HI$.

Nous avons employé le diagramme représentatif suivant qui a l'avantage de donner à la fois la composition du solide et celle du liquide.

L'étude précédente ne met nettement en évidence dans l'hydrolyse du SbI^3 à la température ordinaire que l'oxyiodure $2.Sb^2O^3, SbI^3$. L'hydrolyse ne mène pas dans ces conditions à Sb^2O^3.

---

(1) *Proc. Am. Ac.*, 13, 1877, p. 63-105.

(2) *Ann. Chimie et Physique*, 2e série, 38, 1826, p. 322.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'eau oxygénée sur le permanganate.* Note de M. **Pierre Dubois**, présentée par M. G. Urbain.

D'après Gorgeu ([1]), l'eau oxygénée réduit le permanganate en donnant des précipités de composition voisine de $MnO^{1,95}(K^2O)^{0,18}(H^2O)^{1,14}$ et ces suroxydes détruisent l'eau oxygénée.

Voici les résultats expérimentaux d'une étude de cette réaction.

Formation des précipités. — On verse rapidement dans 150$^{cm^3}$ d'une solution de permanganate à 20°, énergiquement agitée, 50$^{cm^3}$ d'une solution d'eau oxygénée de titre convenable. On porte en 3 minutes à ébullition qu'on maintient 7 minutes et l'on filtre sur Iéna n° 4. Le filtrat contient, sous forme de potasse, une partie du potassium du permanganate et pas d'eau oxygénée. Tout le manganèse se trouve dans le précipité et il ne s'en élimine pas au cours du lavage fait avec 300$^{cm^3}$ d'eau. Après passage de 200$^{cm^3}$ le précipité a une composition constante en potassium. On dose l'oxygène par l'acide oxalique, et la potasse par acidimétrie.

Influence de la concentration en permanganate. — On emploie 50$^{cm^3}$ d'eau oxygénée normale. Avec 150$^{cm^3}$ de permanganate de titre plus faible que 0,02n environ, on a une solution brune qui traverse le filtre. Le degré oxydimétrique varie très rapidement (*fig.* 1). On obtient (point A) avec du permanganate 0,037n, les compositions suivantes avant et après lavage : $MnO^{1,87}(K^2O)^{0,28}$ et $MnO^{1,87}(K^2O)^{0,24}$. Du permanganate 0,18n donne (point B) $MnO^{1,95}(K^2O)^{0,28}$ et $MnO^{1,95}(K^2O)^{0,25}$.

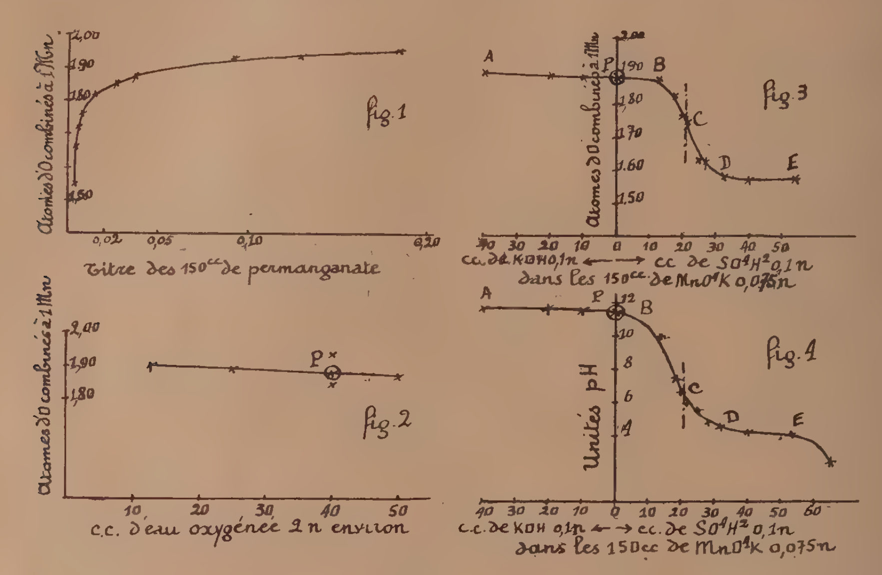
Influence de la concentration en eau oxygénée (*fig.* 2). — Des volumes variables d'eau oxygénée, environ 2n, sont dilués à 50$^{cm^3}$ que l'on verse dans les 150$^{cm^3}$ de permanganate 0,075n. Ce dernier est incomplètement réduit par 10$^{cm^3}$ d'eau oxygénée. Il faut donc, dans ces conditions opératoires, un volume d'eau oxygénée sensiblement deux fois plus grand que celui du permanganate en supposant les solutions à titres égaux.

Le précipité correspondant au point P (*fig.* 2, 3, 4), de formule $MnO^{1,88}(K^2O)^{0,24}$, est soumis à des lavages électrolytiques suivant la méthode de Charriou ([2]). Il s'élimine un peu de potassium et l'on obtient finalement $MnO^{1,88}(K^2O)^{0,167}$.

([1]) Gorgeu, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 3, 1890, p. 606 et 771.

([2]) Charriou, *Thèse*, p. 35. Presses universitaires, Paris.

Action de l'eau oxygénée et du permanganate sur les précipités (*fig.* 2). — Après refroidissement, à 20°, de la solution basique contenant le suroxyde correspondant au point P, on ajoute, en agitant, 40^{cm^3} d'eau oxygénée environ $2n$ et porte à ébullition 10 minutes. Le degré oxydimétrique a baissé de $MnO^{1,88}$ à $MnO^{1,85}$.



Dans les mêmes conditions initiales, 20^{cm^3} de permanganate $0,5n$ agissant, à froid, pendant 10 minutes sur $MnO^{1,88}$ donnent $MnO^{1,94}$.

Influence du pH (*fig.* 3 et 4). — Les conditions, en général, diffèrent de celles du point P par l'addition de quantités variables de potasse, ou d'acide sulfurique, au permanganate, avant dilution à 150^{cm^3}.

1° *Milieu alcalin.* — Le degré oxydimétrique des suroxydes qui se forment à pH voisin de 11,5, reste à peu près constant ($MnO^{1,88}$) dans un grand intervalle, AB, précédant la neutralité.

2° *Milieu acide.* — Il se forme du sulfate de manganèse (branche CDE des courbes) lorsque la quantité d'acide est plus grande que celle nécessaire à la transformation en sulfate du potassium contenu dans le permanganate.

A mesure qu'apparaît ce sulfate de manganèse, la masse du précipité décroît progressivement. Ce dernier, de composition sensiblement constante $MnO^{1,58}$ dans l'intervalle DE, se forme à pH voisin de 4,2. Il contient de 1 à 2 pour 100 de sulfate de potassium non éliminable par les lavages

ordinaires. Pour un rapport moléculaire

$$\frac{\text{acide sulfurique}}{\text{permanganate}} = \frac{3}{2},$$

dans les 150$^{cm^3}$ de solution initiale, il n'apparaît plus de précipité. Le manganèse du filtrat et celui du précipité sont dosés par potentiométrie (1).

Conclusions. — En général, l'action de l'eau oxygénée sur le permanganate ne donne pas, si l'on fait varier les facteurs de la réaction, des suroxydes à composition fixe. On obtient ce résultat dans certains intervalles de variation, en se plaçant dans des conditions bien déterminées, pour les suroxydes $MnO^{1,58}$ et $MnO^{1,88}$. Ce dernier, formé en milieu basique, contient du potassium éliminable, partiellement, par un lavage électrolytique qui donne finalement $MnO^{1,88}(K^2O)^{0,167}$. J'ai préparé, d'autre part (2), en réduisant du permanganate par du sulfate manganeux, un suroxyde de degré oxydimétrique assez voisin : $MnO^{1,87}$. Avant de proposer, s'il y a lieu, des formules à coefficients entiers, compatibles avec ces analyses, j'étudie par différentes méthodes : rayons X, attaque par des réactifs variés, etc., l'individualité de tous ces corps.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation des tungstates métalliques.* Note de M. **Adrien Karl**, présentée par M. G. Urbain.

Les méthodes ordinaires de préparation des tungstates consistent à fondre de l'anhydride tungstique avec des alcalis ou des carbonates alcalins. On reprend par l'eau et le tungstate alcalin formé sert à préparer les autres par double décomposition.

Suivant Mannross (3), Geuther et Forsberg (4), Schultze (5), on peut également fondre le tungstate alcalin avec le chlorure métallique souvent en présence du chlorure de sodium.

Dans la plupart des préparations de tungstates métalliques, les auteurs

(1) P. Dubois, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1162.
(2) P. Dubois, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2213.
(3) Mannross, *Ann. Chem. Pharm. Lieb.*, 81, 1852, p. 243.
(4) Geuther et Forsberg, *Ann. Chem. Pharm. Lieb.*, 120, 1861, p. 270, et *Bull. Soc. chim.*, 4, 1862, p. 165.
(5) Schultze, *Ann. Chem. Pharm. Lieb.*, 126, 1863, p. 56.

mentionnent l'utilité de la présence du chlorure de sodium. Celui-ci semble jouer à première vue un rôle dans la formation des cristaux; aucune explication n'a été donnée sur le rôle exact du chlorure alcalin.

Celui-ci, cependant, semble avoir une importance particulière, ainsi qu'il résulte des recherches suivantes :

Le chlorure de sodium en fusion dissout immédiatement l'anhydride tungstique (même fortement calciné). On peut ajouter une molécule de WO^3 dans deux molécules de NaCl. Il n'est pas possible d'augmenter davantage la concentration en WO^3 sans que la masse se trouble. Après dissolution dans l'eau, on retrouve l'excès de WO^3. Au contraire, le produit de la réaction de $WO^3 + 2NaCl$ est entièrement soluble dans l'eau. Il n'est pas possible de déceler le chlore dans cette solution. L'analyse indique que le produit obtenu après évaporation de cette solution est WO^4Na^2. L'oxygène provient de l'air. La réaction est donc la suivante :

$$2\,WO^3 + 2\,NaCl + O^2 = 2\,WO^4Na^2 + Cl^2.$$

Si l'on substitue à NaCl les sels suivants, NaBr, KCl, KBr, LiCl, on obtient toujours le tungstate correspondant.

Pendant la réaction, on peut mettre en évidence le départ de l'halogène.

De ceci, il résulte qu'il est inutile, dans la préparation des tungstates métalliques, de passer par les fusions de WO^3 avec les alcalis ou leurs carbonates. Il suffit de faire fondre le mélange de WO^3 avec $2NaCl$ et la quantité calculée de l'oxyde ou du carbonate métallique dont on désire préparer le tungstate.

On a pu, par cette méthode, préparer les tungstates de cadmium, zinc, manganèse, fer, calcium, baryum, strontium en cristaux très nets et visibles à la loupe; de même, on a obtenu le wolfram et la hubnérite. Cette méthode paraît générale pour la synthèse de ce groupe de corps.

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition thermique des siliciures de magnésium.* Note de M. G. Gire, présentée par M. C. Matignon.

Paul Lebeau et Bossuet [1] puis Vogel [2], par l'analyse thermique des alliages silicium-magnésium, mirent en évidence et caractérisèrent une

---

(1) *Comptes rendus*, **146**, 1908, p. 282, et *Revue de Métall.*, **6**, 1909, p. 273.

(2) Vogel, *Zeit. Anorg. Chem.*, **61**, 1909, p. 46.

combinaison définie entre ces éléments de formule $SiMg^2$. Wœhler et Schliephake (1), par la méthode thermique et l'étude des potentiels du système binaire silicium-magnésium, confirmèrent l'existence du siliciure $SiMg^2$ et purent déceler, dans les masses de fusion brusquement refroidies, un autre siliciure correspondant à la formule SiMg. Ce siliciure ne serait stable qu'au-dessus de 800°; à 600° il se décomposerait lentement selon

$$2\,SiMg \rightarrow SiMg^2 + Si.$$

De son côté le silicium $SiMg^2$ instable au-dessus de 600° se décomposerait suivant

$$SiMg^2 \rightarrow SiMg + Mg.$$

On expliquerait ainsi la facile décomposition des siliciures en leurs éléments.

Lors d'une précédente étude sur la réduction de la magnésie par le silicium (2), nous avions pu constater que la combinaison du magnésium et du silicium est assez fortement exothermique. Nous avons donc cherché à combiner ces éléments à aussi basse température que possible. La réaction commence dès 450°, est rapide et s'accompagne d'une forte augmentation de volume. Le produit obtenu, bleu ardoise, répond bien à la formule $SiMg^2$.

Le magnésium et le silicium finement pulvérisés étaient intimement mélangés dans les proportions de 20 de magnésium pour 6 de silicium. Ce mélange, très fortement aggloméré, était chauffé dans le vide. Dès 450° la réaction est décelée par le couple thermo-électrique. Elle dure à peine quelques minutes. Dans le produit obtenu il y a un excès de magnésium mais pas de silicium libre. L'excès de magnésium était enlevé par l'intermédiaire d'un organo-magnésien selon la méthode de Lebeau (3) et le produit restant, après avoir été séché dans le vide à la température ordinaire, était chauffé également dans le vide jusqu'à 300°. L'analyse donne alors le résultat suivant :

	Siliciure obtenu.	$SiMg^2$.
Silicium	36,9	36,5
Magnésium	63,1	63,5

(1) Wœhler et Schliephake, *Zeit. anorg. Chem.*, 151, 1926, p. 1.
(2) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 884.
(3) Lebeau et Bossuet, *loc. cit.*

Ce siliciure chauffé à 550° dans le vide se décompose. Nous avons suivi sa dissociation à cette température jusqu'à poids constant. La décomposition cesse lorsque le quart du magnésium combiné s'est volatilisé et sublimé dans les parties froides de l'appareil.

Le produit restant après dissociation est gris noir, il ne donne pas, sous l'action de l'acide chlorhydrique, d'hydrogène silicié spontanément inflammable, ce qui montre qu'il ne reste pas de siliciure $SiMg^2$.

La perte en magnésium pendant la dissociation comme l'analyse du produit lui-même permettent de lui attribuer la formule Si^2Mg^3.

Le tableau ci-dessous donne le détail des chiffres obtenus.

Ce siliciure Si^2Mg^3 commence à se décomposer vers 650°.

Il semble donc, d'après ces résultats, que le siliciure $SiMg^2$ obtenu par synthèse à 450° n'est pas stable au-dessus de 500°, qu'à 550° il donne par dissociation un siliciure gris noir de formule Si^2Mg^3, selon

$$2\,SiMg^2 \rightarrow Si^2Mg^3 + Mg.$$

Le domaine de stabilité de ce nouveau siliciure est assez restreint. Sa décomposition conduit-elle à SiMg ? Nous ne pourrions encore l'affirmer.

				Mg restant			
Température.	Temps de dissociation.	Poids de Si combiné.	Mg distillé.	par différence.	par analyse.		
550° C...	0	28 = 1 atome	0	47,6	47,6	$SiMg^2$	Silicium : 28 Magnésium : 48,7
» ...	2 heures	»	5,8	41,8	–		
» ...	4 »	»	8,0	39,6	–		
» ...	6 »	»	11,72	35,88			
» ...	8 »	»	11,75	35,85	36,1	Si^2Mg^3	Silicium : 28 Magnésium : 36,50

Une connaissance des chaleurs de formation de ces siliciures permettrait d'établir d'une façon précise leur stabilité relative.

Dans nos expériences nous avons eu soin de porter très rapidement le produit à décomposer à la température de dissociation, de même qu'à la sortie du four le tube à réaction était trempé à la température ordinaire pour éviter toute réaction secondaire, du genre de celle signalée par Wœhler, risquant de donner du silicium libre.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence dissymétrique exercée par un carbone asymétrique dans l'action d'un organomagnésien sur une fonction aldéhydique. Obtention d'un seul diastéréoisomère.* Note [1] de M. **M. Tiffeneau**, Mlle **Jeanne Lévy** et M. **F. Rayser**, présentée par M. A. Béhal.

On sait que, dans l'action des dérivés organomagnésiens sur les composés cétoniques XX'CH.CO.R possédant un carbone asymétrique au voisinage immédiat du carbonyle, il ne se forme qu'un seul des deux diastéréoisomères possibles, XX'CH.C(OH)RR', l'autre, XX'CH.C(OH)R'R, pouvant lui-même s'obtenir d'une manière exclusive en intervertissant l'ordre d'introduction des deux radicaux R et R' [2].

On pouvait se demander si avec les aldéhydes possédant un carbone asymétrique au voisinage du CHO, l'action des organomagnésiens ne conduirait pas de même à un seul diastéréoisomère, l'autre devant pouvoir s'obtenir par hydrogénation de la cétone correspondante au moyen d'un composé organomagnésien réducteur ou par tout autre agent hydrogènant

$$XX'CH.CHO \xrightarrow{BrMgR} XX'CH.CHOH(R).$$
$$XX'CH.CO.R \xrightarrow{H^2} XX'CH.CH(R)OH.$$

Le doute était possible car on sait, d'une part, que l'hydrogénation du fructose fournit les deux hexites épimères, la mannite et la sorbite, et, d'autre part, que dans l'action de CNH (ou de HCHO) sur les divers pentoses ou hexoses [3] on obtient toujours en proportions variables les deux nitriles épimères (ou les polyols correspondants). On sait toutefois que dans l'action des organomagnésiens sur le glyoxal et sur le méthylglyoxal il ne se fait qu'un seul diastéréoisomère [4].

Nous avons entrepris l'étude de deux réactions analogues conduisant au triphényl-1.2.3-propanol-1 et, comme le montrent les expériences ci-

---

(1) Séance du 18 avril 1933.

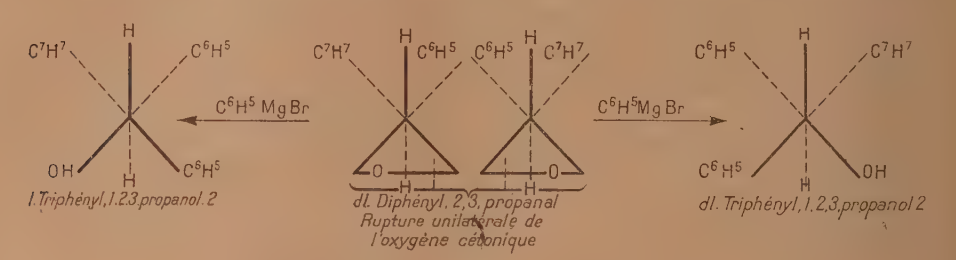
(2) Cette méthode a été appliquée à l'obtention d'un certain nombre de paires de diastéréoisomères soit dans la série des glycols (M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 37, 1925, p. 1427), soit dans celle des amino-alcools (Tiffeneau, J. Lévy et Ditz, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 57), soit enfin dans celle des alcools tertiaires (Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 45, 1923, p. 196).

(3) Fischer, Kiliani, etc. Le mannose lui-même qui était considéré comme faisant exception donne deux acides mannoheptocarboniques; le deuxième, il est vrai, en faible proportion. Peirce, *J. Biol. chem.*, 23, p. 330.

(4) Fischer et Taube, *D. ch. G.*, 59, 1926, p. 855 (méthylglyoxal); Buck et Ide, *Am. chem. Soc.*, 54, 1932, p. 820 (glyoxal).

après, nous avons pu constater que l'on peut obtenir à volonté l'un ou l'autre des deux diastéréoisomères, l'un résultant de l'action du bromure de magnésium phényle sur le diphényl-2.3-propanal, l'autre provenant de la réduction de la benzyldésoxybenzoïne par l'amalgame de sodium, les magnésiens réducteurs essayés s'étant montrés, dans ce cas, sans action réductrice. Il restera à expliquer pourquoi dans ces deux réactions on n'obtient qu'un seul diastéréoisomère alors que dans diverses autres, notamment dans le domaine des sucres, on obtient les deux isomères.

1° *Action du bromure de magnésium phényle sur le d.l.diphényl-2.3-propanal.*—



Conduite dans les conditions habituelles, cette réaction fournit l'α *d.l.*triphényl-1.2.3-propanol-1, fusible à 92°, qui a été identifié avec l'alcool obtenu par l'un de nous dans l'action du chlorure de magnésium benzyle sur l'oxyde d'isostilbène [1].

Cette réaction peut, comme celles publiées antérieurement [2], être schématisée de la façon suivante, ce qui montre que la rupture de l'oxygène aldéhydique est nécessairement dissymétrique et se produit en sens inverse pour chacun des deux antipodes.

2° *Hydrogénation de la d.l.benzyldésoxybenzoïne.*— Cette hydrogénation a pu être réalisée péniblement par le sodium et plus avantageusement par HgNa. Dans les deux cas, on a obtenu un seul diastéréoisomère, le β *d.l.* triphényl-1.2.3-propanol-1, qui fond à 87° et qui est nettement différent du précédent; il a été identifié avec celui obtenu par l'un de nous (Kayser, *loc. cit.*) dans l'action du chlorure de magnésium benzyle sur l'oxyde de stilbène fusible à 69°.

Conclusions. — L'action du bromure de magnésium phényle sur le *d.l.* diphényl-2.3-propanal fournit un seul des deux triphényl-1.2.3-propanols-1 diastéréoisomères. L'autre diastéréoisomère s'obtient par hydrogénation de la benzyldésoxybenzoïne par l'amalgame de sodium.

---

(1) F. Kayser, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1127.

(2) Tiffeneau, Jeanne Lévy et Ditz, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 955; voir également J. Pascuale, *Ann. Soc. Esp. Phys. Chim.*, 26, 1928, p. 221.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une transposition moléculaire accompagnant la déshydratation de l'alcool tétrahydrofurfurylique.* Note [1] de M. **R. Paul**, présentée par M. Matignon.

Dirigé sur de l'alumine chauffée à 370-380°, l'alcool tétrahydrofurfurylique est déshydraté en grande partie en donnant un liquide incolore, d'odeur pénétrante et bouillant à 86-87° sous la pression atmosphérique. L'examen de ses constantes et les essais qui suivent font considérer ce corps comme le dihydropyrane :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH^2-CH^2\end{matrix}\right\rangle O.$$

Sa densité $D_{15}^{19}=0,922$ et son indice de réfraction $n_D^{19}=1,4402$ lui assignent une réfraction moléculaire de 24,02, le calcul indiquant 24,26.

En présence de 1^g de noir de platine, 22^g de ce corps ont fixé 5750^{cm^3} d'hydrogène, la théorie exigeant 5866^{cm^3}. Il se forme un éther-oxyde saturé bouillant à 87-88° : c'est l'époxypentane-1-5 :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{matrix}\right\rangle O.$$

$D_{15}^{17}=0,884$; $n_D^{17}=1,42215$; R. M. = 24,72, trouvé; R. M. = 24,73, calculé.

Sous l'action de l'acide bromhydrique, il donne en effet le dibromopentane-1.5, bouillant sans décomposition à 222-223° sous 766^{mm} :

$$D_{15}^{16}=1,703, \qquad n_D^{16}=1,5134.$$

Si la déshydratation ne s'était faite sans migration du lien oxydique, on aurait dû obtenir l'époxy-1.4-pentène.4

$$\underbrace{CH^2-(CH^2)^2-C}_{O}=CH^2$$

que le traitement précédent aurait transformé en dibromopentane-1.4, bouillant, non sans décomposition, à 197-199° sous la même pression.

Pour caractériser plus sûrement le dibromure obtenu, on l'a condensé avec l'aniline; l'amine tertiaire qui prend ainsi naissance bout à 256-257° :

---

(1) Séance du 1er mai 1933.

c'est le point d'ébullition indiqué par von Braun pour la phénylpipéridine [1].

Son chloroplatinate cristallise avec deux molécules d'eau et se décompose en noircissant entre 186° et 190°, ainsi que l'a indiqué le chimiste allemand. Sa combinaison avec l'acide picrique n'a pu être obtenue parfaitement pure; elle fondait à 138-139°.

La méthylphénylpyrrolidine, correspondant au dibromopentane.1-4, donne au contraire un chloroplatinate cristallisant anhydre et un picrate [2] fondant à 105°.

On a d'ailleurs préparé l'époxy-1.4-pentène-4 en traitant le bromure de tétrahydrofurfuryle par la potasse sèche :

$$\underbrace{CH^2-(CH^2)^2CH}_{O}-CH^2Br+HOK \rightarrow BrK+H^2O+\underbrace{CH^2-(CH^2)^2-C}_{O}{=}CH^2$$

C'est un liquide incolore et mobile, bouillant à 82-83° sous la pression normale

$D_{15}^{15}=0,907$; $n_D^{16}=1,43356$; R. M. = 24,11 trouvé; R. M. = 24,26 calculé.

Très instable, il s'altère pendant la rectification; il s'hydrolyse facilement à froid en donnant l'alcool acétopropylique :

$$\underbrace{CH-(CH^2)^2-C}_{O}{=}CH^2 + HOH \rightarrow HO-CH^2-(CH^2)^2-CO-CH^3.$$

l'alcool acétopropylique a été identifié par ses constantes

$D_{15}^{17}=1,007$; $n_D^{17}=1,4436$, R. M. = 26,87 trouvé; R. M. = 26,83 calculé

et sa semicarbazone fusible à 155-157°. (N pour 100, trouvé, 26,67; calculé, 26,41.)

Le dihydropyrane, au contraire, s'hydrolyse très lentement, même à chaud. L'huile, obtenue en saturant la liqueur de carbonate de potassium, ne donne pas de semicarbazone cristallisable et ne distille pas sans décomposition. Elle colore rapidement en violet intense le réactif de Schiff, alors que l'alcool acétopropylique ne donne que très lentement une coloration rose pâle. C'est vraisemblablement le pentanol-1-*al*-5

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\CH^2-CH^2\end{matrix}\right\rangle O + H-OH \rightarrow HO-CH^2-(CH^2)^2-CH^2-CHO.$$

---

(1) VON BRAUN, *Ber. d. chem. Ges.*, **37**, 1904, p. 3212.

(2) SCHOLTZ et FRIEHMEHLT, *Ber. d. chem. Ges.*, **22**, 1899, p. 848.

La transposition précédente

$$\underbrace{CH_2-(CH_2)_2-CH}_{O}-CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3} H_2O + \underbrace{CH_2-(CH_2)_2-CH=CH}_{O}$$

doit être rapprochée des migrations récemment observées par Mme Ramart et Mlle Amagat dans la déshydratation des diaryl et des dialcoyléthanols [1] :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CH-CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3} H_2O + R-CH=CH-R;$$

ainsi que de la déshydratation du cyclobutylcarbinol conduisant au cyclopentène [2] :

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH-CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH\\ \Vert\\ CH_2-CH\end{matrix} + H_2O.$$

Il semble que tous ces exemples puissent se traduire par le schéma très général :

$$>CH-CH_2OH \rightarrow H_2O + -CH=CH-$$

représentant ce que l'on pourrait appeler la *transposition méthylénique*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse des dérivés chlorométhylés du para-bromo-anisol et des nitro-anisols*. Note de M. **Raymond Quelet**, présentée par M. Delépine.

J'ai indiqué [3] une méthode permettant d'introduire directement le radical CH_2Cl dans le noyau du para-bromo-anisol. Elle consiste à traiter cet éther-oxyde par le produit brut résultant de la saturation par ClH sec d'une suspension de trioxyméthylène et de chlorure de zinc dans l'essence de pétrole. La condensation s'effectue à la température ordinaire, sous l'influence du chlorure de zinc, elle fournit le méthoxy-2-bromo-5-α-chlorotoluène avec un rendement voisin de 50 pour 100.

En étudiant l'action de l'acide chlorhydrique sur le trioxyméthylène en présence de chlorure de zinc, j'ai reconnu que le réactif mis en œuvre dans

---

[1] Mme Ramart et Mlle Amagat, *Ann. de Chim.*, 10e série, 8, 1927, p. 263.

[2] Dojarenko, *Ber. d. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 1536.

[3] R. Quelet, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 155.

la préparation précédente était constitué surtout par de l'oxyde de méthyle dichloré (60 pour 100 environ) et par du formal diméthylique dichloré (23 pour 100). Aussi, dans l'espoir d'améliorer le rendement en dérivé chloré, j'ai effectué la condensation de l'oxyde de méthyle dichloré pur avec le para-bromo-anisol en présence de chlorure de zinc; parallèlement j'ai opéré avec l'oxyde d'éthyle et chlorométhyle, beaucoup plus facile à préparer que l'éther diméthylique dichloré et doué de propriétés analogues.

Dans les deux cas, la condensation effectuée à la température ordinaire fournit le méthoxy-2-bromo-5-α-chlorotoluène avec un rendement maximum de 45 pour 100. Elle est plus rapide avec l'oxyde de méthyle et de chlorométhyle qu'avec l'oxyde de méthyle dichloré, mais elle donne, par contre, une plus forte proportion de diméthoxy-2.2′-dibromo-5.5′-diphénylméthane.

Étendant ensuite ces réactions aux nitranisols, j'ai obtenu les résultats suivants. Les nitranisols ne réagissent pas, à froid, avec les éthers-oxydes de l'acool chlorométhylique sous l'influence du chlorure de zinc. Avec l'orthonitranisol, la réaction commence à s'effectuer avec une vitesse appréciable à partir de 40°; elle est très rapide à 70° et fournit le dérivé chlorométhylé avec un excellent rendement.

Le paranitranisol réagit plus lentement, mais, néanmoins, donne lieu à la condensation cherchée au voisinage de 75°. Par contre, l'isomère méta qui n'est attaqué que très lentement ne donne, après plusieurs heures de chauffage, qu'un faible rendement en dérivé chlorométhylé.

Le remplacement du chlorure de zinc par le chlorure stannique provoque entre l'orthonitranisol et les éthers-oxydes chlorométhyliques une vive réaction avec un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. On obtient presque quantitativement le diméthoxy-4.4′-dinitro-3.3′-diphénylméthane (II). Dans les mêmes conditions, avec le paranitranisol, on aboutit au dérivé chlorométhylé; le métal ne fournit guère que des résines insolubles.

Quel que soit l'isomère envisagé, la méthode de choix pour réaliser la synthèse des dérivés chlorométhylés des nitranisols consiste à utiliser le mode opératoire mis au point par Blanc [1] dans le cas de la synthèse des homologues du chlorure de benzyle.

Ainsi, en saturant par ClH sec une suspension de trioxyméthylène et de chlorure de zinc dans l'orthonitranisol, on obtient, avec un rendement de

---

[1] Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **33**, 1923, p. 313.

80 pour 100, le méthoxy-4-nitro-3-α-chlorotoluène (I) (aiguilles soyeuses presque incolores, F. : 86°), déjà obtenu par Jacobs et Heidelberger [1]. En même temps, il se forme une faible proportion de diméthoxy-4.4'-dinitro-3.3'-diphénylméthane (II) (paillettes jaunes, F. : 168°) qui, par oxydation chromique, a pu être transformé en diméthoxy-4.4'-dinitro-3.3'-benzophénone (aiguilles jaune pâle, F. : 190°).

CH^3Cl ; NO^2 ; $O-CH^3$
(I).

NO^2 ; NO^2 ; CH^3O ; OCH^3 ; $-CH^2-$
(II).

A partir du paranitranisol on prépare de la même façon, avec un rendement de 70 pour 100, le méthoxy-2-nitro-5-α-chlorotoluène (V) (prismes jaune pâle, F. : 80°) qui peut s'obtenir aussi par action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool méthoxy-2-nitro-5-benzylique d'après Jacobs et Heidelberger. Le métanitranisol permet, enfin, d'obtenir avec un faible rendement le méthoxy-2-nitro-4-α-chlorotoluène (VI) (aiguilles, F. : 90°) lequel, oxydé, donne l'acide méthoxy-2-nitro-4-benzoïque (VII) fondant à 147° [2].

CH^2Cl ; OCH^3 ; NO^2
(V).

CH^2Cl ; OCH^3 ; NO^2
(VI).

oxydation →

$COOH$; OCH^3 ; NO^2
(VII).

En résumé, le parabromoanisol, les ortho et paranitranisols se prêtent d'une façon remarquable à la réaction de Blanc; par contre, l'isomère métanitré ne donne que difficilement un dérivé chlorométhylé.

Dans tous les cas, le groupement CH^2Cl s'introduit en para ou en ortho par rapport à la fonction oxyde phénolique et le plus loin possible du radical NO^2. C'est donc $O-CH^3$ qui induit l'ionisation du noyau; NO intervient en diminuant la mobilité des hydrogènes substituables.

---

(1) Jacobs et Heidelberger, *Journ. of Biol. Chem.*, **20**, 1915, p. 659.
(2) Simonsen et Rau, *J. Chem. Soc.*, **111**, 1917, p. 220.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Généralisation de la méthode de condensation des cétones par les composés aminomagnésiens mixtes.* Note [1] de M. J. Colonge, transmise par M. V. Grignard.

Dans une précédente Note [2], V. Grignard et l'auteur avaient montré que les composés aminomagnésiens mixtes, tels que $C^6H^5NHMgBr$ et $C^6H^5-N(CH^3)MgBr$, étaient capables de fournir, par action sur les cétones aliphatiques comme la diéthylcétone, la méthylisopropylcétone et la pinacoline, les cétols correspondants, avec d'excellents rendements.

En appliquant cette réaction à des cétones aliphatiques, à chaînes plus ou moins ramifiées, on arrive à la conclusion suivante : *la formation du cétol a lieu*, pratiquement, *dans tous les cas où il existe au moins trois atomes d'hydrogène au voisinage immédiat de la fonction cétone.*

C'est ainsi que la méthyl-3 éthyl-3 pentanone-2 et la méthyl-4 hexanone-3 sont facilement condensées, tandis que la diméthyl-2-2 pentanone-3 et la diméthyl-2-4 pentanone-3 ne donnent que de faibles quantités de produits de condensation.

En série cyclanique où, jusqu'à présent, aucun cétol de duplication n'était décrit, les composés aminomagnésiens mixtes se sont montrés aptes à former les cétols de la cyclopentanone et de la cyclohexanone.

Enfin, parmi les cétones arylaliphatiques où, là encore, aucun cétol n'était connu, le cétol de l'acétophénone a pu être facilement préparé.

Le mode opératoire utilisé a déjà été décrit [2]. Pour isoler certains cétols non distillables sans décomposition, sous des pressions de 2 à 3^{mm}, parce que déshydratables, comme celui de la méthylnonylcétone, ou redécomposés en leurs constituants, comme celui de l'acétophénone, il suffit de chasser, sous un bon vide, la cétone non transformée, puis d'abandonner à la cristallisation le cétol résiduaire; une purification dans un solvant convenable permet ensuite d'avoir le cétol pur.

Voici quelques composés nouveaux obtenus en utilisant, comme agent de condensation, le dérivé bromomagnésien de la méthylaniline :

1° Avec la méthylnonylcétone, on obtient la *méthyl*-10 *heneicosanolone*-10-12, matière cireuse blanche fondant à 23°; rendement 70 pour 100.

---

(1) Séance du 1er mai 1933.

(2) V. Grignard et J. Colonge, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 929.

Analyse.

Trouvé pour 100	$C = 77,5$	$H = 13,1$
Calculé pour $C^{22}H^{44}O^2$	$C = 77,64$	$H = 12,94$

2° Avec la méthyl-3 éthyl-3 pentanone-2, on a la *triméthyl*-3-4-7 *diéthyl*-3-7 *nonanolone*-4-6; rendement 61 pour 100; liquide incolore visqueux, bouillant à 135-136°, sous 6^{mm}.

Trouvé pour 100	$C = 74,8$	$H = 12,75$
Calculé pour $C^{16}A^{32}O^2$	$C = 75$	$H = 12,5$

$$d_4^{18} = 0,922, \qquad n_D^{18} = 1,4625.$$

3° La cyclopentanone donne, avec un rendement de 40 pour 100, la *cyclopentylol*-1′ *cyclopentanone*-2, bouillant à 98-99°, sous 3^{mm}, et fondant à 31°.

Trouvé pour 100	$C = 71,3$	$H = 9,8$
Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$	$C = 71,42$	$H = 9,52$

$$d_4^{33} = 1,054, \qquad n_D^{33} = 1,4950.$$

Le rendement en cétol est diminué par suite de la formation de *di-cyclopentylidène cyclopentanone*, déjà connue, fondant à 75°.

L'oxime de ce cétol fond à 78° (de l'éther de pétrole, 60-70°).

Trouvé pour 100	$N = 7,89$
Calculé pour $C^{10}H^{17}O^2N$	$N = 7,65$

4° La cyclohexanone fournit la *cyclohexylol*-1′ *cyclohexanone*-2, rendement 50 pour 100; bout à 116-119° sous 5^{mm}, cristallise en aiguilles (de l'éther de pétrole 60-70°), fondant à 56°.

Trouvé pour 100	$C = 73,5$	$H = 10,5$
Calculé pour $C^{12}H^{20}O^2$	$C = 73,46$	$H = 10,20$

L'oxime de ce cétol forme des aiguilles feutrées (de l'éther de pétrole 60-70°) fondant à 113° :

Trouvé pour 100	$N = 6,70$
Calculé pour $C^{12}H^{21}O^2N$	$N = 6,62$

5° L'acétophénone conduit à la *diphényl*-2-4 *butanolone*-2-4, cristaux grenus fondant à 63° :

Trouvé pour 100	$C = 79,6$	$H = 7,1$
Calculé pour $C^{16}H^{16}O^2$	$C = 80$	$H = 6,66$

6° Enfin il est possible de réaliser des condensations mixtes comme la suivante : on fait agir une molécule d'une cétone ne possédant pas d'hy-

drogène au voisinage immédiat de la fonction cétone (benzophénone), sur une molécule du dérivé bromomagnésien de la méthylaniline; le complexe ainsi formé est traité par une molécule d'une autre cétone (pinacoline). Après traitement convenable, on isole un composé cristallisé incolore, fondant, après purification dans l'alcool méthylique, à 102°. La composition centésimale et le poids moléculaire montrent qu'on est bien en présence de la *diméthyl-4-4 diphényl-1-1 pentanolone-1-3*.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle C(OH) - CH^2 - CO - C(CH^3)^3.$$

Trouvé pour 100	$C = 80,7$	$H = 8,0$
Calculé pour $C^{19}H^{22}O^2$	$C = 80,85$	$H = 7,8$

Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène) : trouvé, 274; calculé, 282

Cette condensation mixte, qui se fait avec un rendement de 35 pour 100 en produit pur, constitue la preuve expérimentale du mécanisme antérieurement admis par V. Grignard et J. Colonge [1].

Nous nous réservons de continuer l'étude de cette importante méthode de condensation sur des mélanges de cétones, ainsi que sur des aldéhydes, seuls ou en présence de cétones.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Action comparée de l'acide periodique sur les acides glycérophosphoriques α et β.* Note de MM. **Paul Fleury** et **Raoul Paris**, présentée par M. A. Desgrez.

L'un de nous, avec J. Lange (*Comptes rendus* 195, 1932, p. 1395), a montré que l'oxydation par l'acide periodique d'un corps possédant plusieurs fonctions alcooliques n'avait lieu que dans le cas où les atomes de carbone porteurs de ces fonctions étaient contigus (glycol α). On sait, comme Malaprade l'a montré, que conformément à cette règle, le glycérol est décomposé par l'acide periodique en deux molécules de formol et une molécule d'acide formique. Nous nous sommes demandé si l'éthérification d'une des fonctions alcool du glycérol par l'acide phosphorique modifierait cette réaction. *A priori*, l'acide β-glycérophosphorique, dans lequel la fonction alcool secondaire est éthérifiée, ne présentant plus de fonctions alcooliques libres en contiguïté, devait résister à l'action de l'acide periodique.

[1] *Loc. cit.*

Par contre, son isomère α, où l'éthérification de l'une des fonctions alcool primaire laisse subsister une fonction glycol α, devrait être oxydé par ce réactif.

Or, si l'on fait agir dans des conditions semblables un excès d'acide periodique, d'une part, sur une solution convenablement acidifiée d'α-glycérophosphate de sodium et, de l'autre, sur une solution de sel sodique de l'isomère β, on constate que, à la température du laboratoire, l'acide periodique oxyde complètement, en quelques minutes (10 minutes au maximum à 20-22°) le dérivé α, tandis qu'il n'a aucune action appréciable sur le dérivé β, même au bout de 24 heures.

La quantité d'acide periodique réduit en acide iodique correspond à la disparition de 1 atome (en réalité $0^{at},98$) d'oxygène par molécule d'acide α-glycérophosphorique.

En traitant, dans des conditions convenables, le produit de la réaction de l'acide periodique sur l'acide α-glycérophosphorique, par la méthode (diméthyldihydrorésorcine), on obtient un précipité de méthylène-diméthone caractéristique du formol. Le poids du précipité obtenu correspond à la formation de $0^{mol},84$ d'aldéhyde formique pour une molécule d'acide α mis en œuvre. Si l'on remarque que, dans nos études précédentes, le rendement en formol dosé par cette méthode oscille constamment autour de 85 pour 100 de sa valeur théorique, on peut admettre que la réaction de l'acide periodique sur l'acide α-glycérophosphorique donne lieu à la formation de 1 molécule de formol par molécule d'acide α.

Si, de plus, on détermine, selon la technique établie antérieurement, le pouvoir mercurico-réducteur des solutions après attaque par l'acide periodique, on obtient des résultats qui, exprimés en formol, représenteraient près de 2 molécules ($1^{mol},96$). Il faut donc admettre, à côté du formol, dont la quantité déterminée au dimédon n'excède certainement pas une molécule, l'existence d'un autre corps mercurico-réducteur : ce corps posséderait probablement une fonction aldéhydique, par analogie avec ce que l'un de nous (avec J. Lange) a établi pour l'acide tartrique qui est scindé par l'acide periodique en 2 molécules d'acide glyoxylique.

L'équation suivante permet de traduire les faits ainsi établis :

$$CH^2OH - CHOH - CH^2 - O - PO - (OH)^2 + O$$

Acide α-glycérophosphorique

$$= HCHO + (OH)^2OP - OCH^2 - CHO + H^2O$$

Le produit aldéhydique, qui, d'après cette équation, devrait se former à

côté du formol, serait donc l'éther phosphorique de l'aldéhyde glycolique $CH^2OH - CHO$.

Nous avons tenté l'isolement de ce corps. On débarrasse de l'acide periodique en excès et de l'acide iodique, la solution provenant de la réaction de l'acide periodique sur l'acide α ; on la neutralise à la phtaléine par l'eau de baryte et l'on y ajoute son volume d'alcool à 96-97°. On obtient ainsi un précipité gélatineux qui, après dessiccation à froid dans le vide, se présente sous forme d'un produit blanc, amorphe. Il est devenu insoluble dans l'eau ainsi que dans les autres solvants neutres utilisés, mais il se dissout facilement dans les acides étendus (acide nitrique, par exemple).

Il contient du carbone, du phosphore à l'état organique et du baryum. La solution obtenue après élimination du baryum par la quantité strictement nécessaire d'acide sulfurique se conduit, lorsqu'on la neutralise progressivement par la soude en présence d'hélianthine et de phtaléine, exactement comme une solution d'acide phosphorique (ou glycérophosphorique). Cette expérience révèle dans ce corps l'existence de deux fonctions acides analogues à celles de l'acide phosphorique.

Cette même solution recolore la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, réduit énergiquement à froid la solution alcaline d'iodomercurate de potassium et est régulièrement oxydable par l'iode en milieu alcalinisé par le carbonate de sodium. Ces propriétés s'accordent avec l'existence dans le corps étudié d'une fonction aldéhydique.

Enfin si l'on calcule le poids moléculaire de ce corps en partant des diverses données (teneur en baryum, teneur en phosphore, dosage acidimétrique, dosage iodométrique) on trouve des valeurs qui vont de 308 à 322 avec une moyenne de 316. Le poids moléculaire du sel de baryum de l'éther phosphorique de l'aldéhyde glycolique calculé à partir de la formule $CHO - CH^2 - O - PO^3Ba$ est de 275. Si on le suppose hydraté, le calcul donne pour 2^{mol} d'eau 311 et pour $2^{mol},5$ d'eau 319. On peut donc considérer comme exacte, avec une grande probabilité, l'équation donnée plus haut.

L'action de l'acide periodique sur l'acide α-glycérophosphorique est très régulière et nullement perturbée par la présence de l'acide β-glycérophosphorique. Nous l'avons utilisée facilement pour le dosage de l'acide α en présence de son isomère β.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les chlorures d'acides alcoylsulfureux.* Note de MM. **P. Carré** et **D. Libermann**, présentée par M. G. Urbain.

Un petit nombre de chlorures d'acides alcoylsulfureux, ou chlorosulfites d'alcoyle, R.OSOCl, ont été préparés jusqu'à présent, soit par l'action directe du chlorure de thionyle sur les alcools, soit par l'action du pentachlorure de phosphore sur les sulfites neutres d'alcoyle. Nous avons déjà montré (1) que la seconde méthode n'est pas toujours applicable.

La réaction du chlorure de thionyle sur les alcools primaires permet d'obtenir la plupart des chlorosulfites d'alcoyle primaire, sauf ceux qui correspondent à l'acool allylique et aux alcools de la série benzylique, ces derniers alcools se trouvant transformés en chlorures correspondants. Les rendements obtenus dans cette réaction par Stähler et Schirm (2), et par Voss et Blanke (3) sont assez différents; ce fait tient à ce que la réaction du chlorure de thionyle sur un alcool primaire n'est pas aussi simple que la réaction (1) envisagée jusqu'à présent,

$$(1) \qquad R.CH^2OH + SOCl^2 = R.CH^2OSOCl + HCl.$$

Dans la réaction du chlorure de thionyle sur un alcool primaire, il se produit en outre les réactions (2) et (3),

$$(2) \qquad R.CH^2OSOCl + R.CH^2OH = SO(OCH^2R)^2 + HCl$$

$$(3) \qquad SO(OCH^2R)^2 + SOCl^2 = 2R.CH^2OSOCl.$$

Les réactions (1) et (2) étant plus rapides que la réaction (3), le rendement en chlorosulfite dépend du temps de contact des réactifs.

Si l'on ajoute progressivement une molécule d'alcool absolu à 1,15 molécules de chlorure de thionyle, puis que l'on abandonne 48 heures à la température ordinaire, on obtient le chlorosulfite d'éthyle avec un rendement de 95 pour 100 du rendement théorique, par rapport à l'alcool mis en jeu.

On obtient de même, avec un excellent rendement, les chlorosulfites de méthyle, de *n*-propyle, d'isobutyle et d'isoamyle, déjà connus. Nous avons en outre préparé les *chlorosulfites;* de *n-butyle* $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2OSOCl$, liquide distillant à 88° sous 45mm, plus stable que le chlorosulfite d'éthyle; de β-*chloréthyle* $ClCH^2.CH^2OSOCl$,

(1) P. Carré et D. Libermann, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1080.
(2) Stähler et Schirm, *Ber. d. deutsch. ch. Ges.*, 44, 1911, p. 319.
(3) Voss et Blanke, *Ann. Chem.*, 485, 1931, p. 258.

liquide distillant à 100-101° sous 300mm; de *n-heptyle* $CH^3.(CH^2)^5.CH^2OSOCl$; et de *n-décyle* $CH^3.(CH^2)^8.CH^2OSOCl$, liquides qui ne peuvent être distillés dans le vide sans décomposition et qui ont été caractérisés respectivement par leurs transformations en *sulfites mixtes*, d'*heptyle et de n-propyle* $SO(OC^3H^7)(OC^7H^{15})$, liquide distillant à 148-150° sous 18mm, et de *n-décyle et d'éthyle* $SO(OC^2H^5)(OC^{10}H^{21})$, liquide distillant à 188-190° sous 30mm.

Les chlorosulfites d'alcoyle secondaire ou tertiaire ne peuvent être préparés par l'action du chlorure de thionyle sur les alcools correspondants.

Voss et Blanke ([1]) disent avoir obtenu le chlorosulfite d'isopropyle avec un rendement de 47 pour 100 du rendement théorique par l'action du chlorure de thionyle sur l'alcool isopropylique. Nous n'avons pu reproduire ce résultat. La réaction du chlorure de thionyle sur l'alcool isopropylique, vers 0°, nous a donné principalement, du chlorure d'isopropyle et du propylène, en partie polymérisé, avec une faible quantité (7 à 8 pour 100) de sulfite neutre d'isopropyle; la fraction qui distille entre 40 et 60° sous 30mm dégage une faible quantité de gaz sulfureux quand on la traite par l'eau, ce qui paraît indiquer la présence du chlorosulfite d'isopropyle, mais il nous a été impossible d'isoler une quantité appréciable de ce dernier à l'état de pureté.

L'alcool butylique secondaire et l'alcool octylique secondaire (octanol-2) se comportent d'une manière analogue, le cyclohexanol fournit presque quantitativement le cyclohexène, le méthylphénylcarbinol donne à peu près uniquement le chlorure correspondant. L'alcool butylique tertiaire est transformé en chlorure de butyle tertiaire.

Les chlorosulfites d'alcoyle secondaire s'obtiennent facilement par l'action du chlorure de thionyle sur les sulfites neutres d'alcoyle correspondants :

$$SO(OR)^2 + SOCl^2 = 2ROSOCl.$$

On laisse 48 heures en contact, à la température ordinaire, les substances réagissantes dissoutes dans 5 fois leur poids d'éther anhydre, puis on distille dans le vide.

C'est ainsi que l'on obtient, avec des rendements presque quantitatifs, les *chlorosulfites*, d'*isopropyle* $(CH^3)^2CHOSOCl$, liquide distillant à 71-73° sous 75mm; de *butyle secondaire* $(C^2H^5)(CH^3)CHOSOCl$, liquide distillant à 75-77° sous 60mm; et de *cyclohexyle* $C^6H^{11}OSOCl$, non distillable sans décomposition, et qui a été caractérisé par sa transformation en *sulfite mixte de cyclohexyle et de n-propyle* $SO(OC^6H^{11})(OC^3H^7)$, liquide distillant à 175-178° sous 60mm.

Ces chlorosulfites d'alcoyle secondaire sont moins stables que les chlorosulfites d'alcoyle primaire.

Les chlorosulfites correspondant aux alcools allylique, benzylique, et butylique tertiaire ont pu être obtenus par la réaction du chlorure de thio-

([1]) *Loc. cit.*

nyle sur un sulfite mixte contenant l'un de ces radicaux alcooliques. Il se forme un mélange de deux chlorosulfites :

$$SO(OR)(OR') + SOCl^2 = R.OSOCl + R'.OSOCl$$

qui peuvent être séparés par distillation si l'on choisit convenablement les radicaux R et R'. Nous nous sommes adressés dans ce cas aux sulfites mixtes parce que la préparation des sulfites mixtes d'alcoyle et d'allyle (ou de benzyle ou de butyle tertiaire) est plus facile que celle des sulfites neutres d'allyle, de benzyle ou de butyle tertiaire.

Nous avons ainsi préparé les *chlorosulfites : d'allyle* $CH^2 = CH - CH^2 - OSOCl$, liquide distillant à 32° sous 40mm; *de benzyle* $C^6H^5.CH^2.OSOCl$, liquide non distillable, qui a été caractérisé par sa transformation en *sulfite mixte de benzyle et de méthyle* $SO(OCH^2.C^6H^5)(OCH^3)$, liquide distillant à 137-138° sous 18mm; *de butyle tertiaire* $(CH^3)^3C.OSOCl$, liquide instable, caractérisé par sa transformation en *sulfite mixte de butyle tertiaire et de n-propyle* $SO[O.C(CH^3)^3](OC^3H^7)$, liquide distillant à 99-100° sous 30mm.

En résumé, les meilleures préparations des chlorosulfites d'alcoyle sont : pour les chlorosulfites d'alcoyle primaire, la réaction du chlorure de thionyle sur les alcools (sauf les alcools allylique et benzylique), en ayant soin de laisser les substances réagissantes en contact un temps suffisant pour permettre au chlorure de thionyle de transformer en chlorosulfite le sulfite neutre qui se forme d'abord en même temps que le chlorosulfite; pour les chlorosulfites d'alcoyle secondaire ou tertiaire, d'allyle et de benzyle, la réaction du chlorure de thionyle sur un sulfite neutre d'alcoyle symétrique ou dissymétrique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une association moléculaire pyridine-iode.*
Note de M. **M. Chatelet**, présentée par M. G. Urbain.

La pyridine pure anhydre peut dissoudre de grandes quantités d'iode en donnant des solutions dont la couleur varie, suivant la concentration, du jaune clair au brun foncé. Dans de telles solutions, il n'est pas possible de doser directement l'iode par le thiosulfate de sodium, car ce réactif ne permet pas de doser l'iode en milieu alcalin. Le dosage se fait aisément en ajoutant à la solution de l'acide acétique jusqu'à réaction franchement acide et en diluant avec de l'alcool pour les solutions très concentrées.

Lorsque, à la température ordinaire, on laisse s'évaporer à l'air libre,

des solutions concentrées d'iode dans la pyridine, l'expérience montre que, tout au moins dans les premiers temps, il ne part que de la pyridine et le solide qui cristallise dans ces conditions est non pas de l'iode comme on pourrait s'y attendre mais des cristaux jaune clair qui, observés au microscope, se présentent sous forme de longues aiguilles transparentes. La durée de vie de ces cristaux est malheureusement, dans les conditions ordinaires de température, extrêmement courte. Les microphotographies montrent en effet que déjà au bout de cinq minutes les aiguilles transparentes sont en grande partie remplacées par des amas de microcristaux d'iode. Le fait que la décomposition du produit qui cristallise en aiguilles commence 1 ou 2 minutes au plus après la formation des cristaux interdit de l'isoler en vue d'une analyse. J'ai pu, malgré cette difficulté, déterminer la composition de ces cristaux en étudiant la vitesse d'évaporation à l'air libre d'une solution concentrée d'iode dans la pyridine. Pour chacune de ces expériences, on peut construire une courbe en portant en abscisses les temps et en ordonnées les poids de la solution. Le tableau ci-dessous donne les résultats d'une de ces expériences :

Solution initiale (iode 19^{mg}; pyridine 38^{mg}).

Temps.	Poids.	Temps.	Poids.
	mg		mg
0	57	8 minutes	38
1 minute	54,5	9 »	35,5
2 minutes	53	10 »	33
3 »	50	11 »	31
4 »	48	12 »	31
5 »	45,5	13 »	30
6 »	43	14 »	28
7 »	40,5	15 »	26

Poids d'iode dosé dans le résidu $= 18^{mg},8$.

La courbe masse-temps présente un palier correspondant à la composition

$$\text{Iode} = 19^{mg}, \qquad \text{Pyridine} = 31 - 19 = 12^{mg},$$

ce qui assigne aux cristaux le pourcentage

$$\text{Iode} = 61,3, \qquad \text{Pyridine} = 38,7.$$

Toutes les expériences donnent le même résultat et la formule I Py correspond comme pourcentage à

$$\text{Iode} = 61,6, \qquad \text{Pyridine} = 38,4.$$

L'accord est aussi bon qu'on peut l'espérer dans des mesures de ce genre. Naturellement, il est impossible de déterminer la masse moléculaire réelle

du composé, mais, étant donné que les solutions d'iode dans la pyridine présentent tous les caractères de solutions d'iode libre, j'estime qu'il est légitime d'admettre que dans l'association qui se forme l'iode garde sa forme moléculaire normale. Dans ces conditions, la formule du composé obtenu serait donc

$$I^2(C^6H^5N)^2.$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'altération de l'huile de ricin par chauffage.* Note de Mlle **Madeleine Roy**, présentée par M. Delépine.

1. Un chauffage prolongé de l'huile de ricin au contact de l'air entraîne un accroissement régulier de densité, de viscosité, d'indice de réfraction, de poids moléculaire, dont la valeur augmente avec la température et la durée de chauffage et qui indique une condensation moléculaire progressive de l'huile de ricin. Cette condensation ne peut pas être considérée comme une simple polymérisation en raison de l'accroissement d'acidité et de la diminution d'indice d'iode dont elle s'accompagne; la diminution de l'indice d'iode, liée à la disparition des liaisons éthyléniques, semble pouvoir s'interpréter par une fixation d'oxygène avec formation d'aldéhyde et d'acide, ce qui entraîne un accroissement d'acidité. Dans ces conditions, il nous a paru intéressant d'examiner l'influence de l'oxygène sur l'altération qu'éprouve l'huile de ricin par chauffage.

2. Nous avons chauffé l'huile de ricin à 140°, pendant 190 heures : 1° dans le vide (avant l'expérience le vide avait été maintenu pendant 72 heures au-dessus de l'huile afin d'éliminer tous les gaz dissous); 2° dans une atmosphère d'azote sous la pression atmosphérique; 3° dans une atmosphère d'air sous la même pression; 4° dans une atmosphère d'oxygène toujours sous la même pression. Toutes nos expériences ont porté sur l'huile de ricin couramment employée en aviation pour le graissage des moteurs. Le tableau suivant nous donne pour ces échantillons les valeurs de la densité d à 26°, la viscosité η à 26°, l'indice de réfraction n à 18°, l'indice d'acide I_a et l'indice d'iode I_i.

	Huile non vieillie.	Huile vieillie dans le vide.	l'azote.	l'air.	l'oxygène.
d	0,955	0,956	0,957	0,966	0,971
η	5,76	5,86	6,21	6,84	9,72
n	1,4781	1,4784	1,4786	1,4790	1,4803
I_a	2,60	5	3,8	5,25	6,95
I_i	84,9	80,9	81	78,5	70,3

Tandis que les constantes physicochimiques relatives à l'huile chauffée dans le vide ou dans une atmosphère d'azote sont à peu près identiques à celles de l'huile non chauffée, l'écart est beaucoup plus grand pour l'huile chauffée dans l'air, et plus encore pour l'huile chauffée dans l'oxygène

Ces expériences établissent l'importance du rôle joué par l'oxygène dans l'altération qu'éprouve à chaud l'huile de ricin. Lorsque le chauffage se produit en présence d'air, comme cela a lieu lorsque l'huile de ricin est utilisée pour le graissage, c'est bien l'oxygène contenu dans l'air qui doit être considéré comme le principal facteur de l'altération.

3. En disposant l'huile dans des tubes à essais alternativement nus ou recouverts de clinquant autour d'une lampe à incandescence de 100 watts contenue dans une marmite calorifugée dont la température était ainsi maintenue à 140°, nous avons pu reconnaître qu'en présence d'air, au bout de 800 heures de chauffage, l'altération est légèrement plus accentuée pour les tubes nus, dans lesquels l'huile subit l'influence directe des radiations émises par la lampe, que dans les tubes entourés de clinquant à l'intérieur desquels intervient seulement l'action de la température.

GÉOLOGIE APPLIQUÉE. — *De quelques données sur la genèse de la pyrrhotite colloïdale et des autres minerais de la mine du Bottino.* Note (¹) de MM. **C. L. Sagui** et **A. Jourdan.**

Située dans les Alpes Apuanes, la mine du Bottino, exploitée par les Étrusques et arrêtée depuis peu, avait pour objet principal l'exploitation d'un filon en chapelet de galène argentifère, dont les roches encaissantes sont formées par des schistes triasiques très compacts et presque imperméables [cf. Simon (²), Blanchard (³), A. Pelloux (⁴) et C. L. Sagui (⁵)].

La partie riche du filon est constituée par des colonnes de galène argentifère qui est, en profondeur, d'une teneur en argent décroissante, et, partiellement remplacée par la blende. Dans les parties stériles, le remplissage consiste en colonnes de tourmalinolite (⁶), roche qui paraît être

(¹) Séance du 18 avril 1933.

(²) *Annales des Mines*, 5e série, **14**, 1858, p. 557.

(³) *Bull. Soc. Ind. Min.* 3e série, **1**, 1887, p. 201.

(⁴) *Mem. Soc. Lunigianese*, 3, 1922, p. 39.

(⁵) *Econ. Geol.*, 19, 1924, p. 542.

(⁶) A. D'Achiardi, *Proc.-Ver. Soc. Toscana Scienze naturali*, **4**, 1885. p. 204.

d'origine magmatique, elle résulte d'un enchevêtrement formé d'aiguilles microscopiques de tourmaline et de quartz, avec accessoirement de divers minéraux : galène, blende, sidérite, pyrrhotite, pyrite et parfois chalcosine. La galène argentifère se serait élevée avec les eaux magmatiques des zones plus profondes, où une roche éruptive se trouvait dans sa phase dernière de différenciation. Dans certaines parties étroites du filon (qui ont de 10 à 30^{cm} de puissance), la pyrrhotite et la pyrite remplissent presque seules la cassure; la pyrrhotite, qui en occupe la partie centrale, est progressivement remplacée par la pyrite à mesure que le dépôt approche des salbandes.

Ces derniers minéraux ont un aspect zoné qui attesterait une origine colloïdale. L'étude de la tourmalinolite et des minerais du gisement nous conduit à penser que la pyrrhotite et la pyrite se sont localisées dans les parties étroites du filon où auraient existé les conditions thermiques nécessaires à leur dépôt, tandis qu'il semble que celles qui furent propres à la galène n'aient pu se réaliser que dans les parties plus larges.

Il nous paraît utile de rappeler quelques expériences qui se rapportent aux relations de la pyrrhotite avec la pyrite.

M. Allen et ses collaborateurs (1) ont obtenu la pyrrhotite en dissociant la pyrite à la température de 550°C.; et aussi en faisant agir de l'hydrogène sulfuré sur une solution légèrement acide d'un sel ferreux. M. Doelter (2) était arrivé à produire la pyrrhotite en chauffant à l'abri de l'air, à 200°C., pendant 16 jours, une solution de chlorure ferreux, de carbonate de sodium et d'hydrogène sulfuré. Sous l'action de l'air, la pyrrhotite cessait de se former et la pyrite apparaissait.

M. Stevens (3) a conclu d'une série d'expériences : *a*. que la pyrrhotite peut être dispersée jusqu'à un certain point, sous forme colloïdale d'un vert foncé, au sein de solutions de sulfure et de polysulfure de sodium; *b*. que la pyrite est attaquée par des solutions de sulfure de sodium et donne alors naissance à la pyrrhotite et au polysulfure de sodium; *c*. que l'on obtient la pyrrhotite lorsque, dans les conditions hydrothermales que l'on pense être celles de la formation des gîtes métallifères, on fait agir sur des sels ferreux un mélange d'hydrogène sulfuré et de sulfure alcalins; ou encore lorsque les sulfures alcalins, en solution avec une quantité relativement faible de polysulfure, sont mis en contact avec les sels ferreux; *d*. que la pyrite peut être produite par des composés de fer en solution alcaline lorsque le polysulfure est en excès considérable sur le monosulfure de sodium, ou lorsque la solution est en présence soit de soufre libre, soit d'un composé qui par décomposition donne ce métalloïde.

---

(1) *Am. Journ. Sci.*, 4e série, 33, 1912, p. 170.

(2) *Zeitschr. Kryst. Min.*, 2, 1886, p. 29.

(3) *Écon. Geol.*, 28, 1933, p. 1.

Les réactions précitées, jointes à d'autres actuellement inconnues, ont dû jouer un rôle dans la formation de la pyrrhotite et de la pyrite du Bottino. Car un magma devient de plus en plus sodique au fur et à mesure qu'il se différencie, et ainsi les sulfures et polysulfures de sodium nécessaires à ces réactions peuvent avoir été abondants. C'est probablement le sulfure de sodium qui forme avec les sulfures métalliques des doubles sulfures dont la température moyenne de fusion est environ de 625° C. ([1]).

Dans ces conditions, les eaux magmatiques ont pu entraîner la galène et les autres minerais du Bottino qu'elles ont ensuite tronsportés dans la fissure filonienne. On sait que le sulfure de sodium passe en solution dans l'eau, alors que les sulfures métalliques y restent en suspension sous la forme colloïdale. Ainsi pourrait être expliquée la pyrrhotite zonée qui nous occupe. Nous pensons également que la pyrite n'est que la pyrrhotite unie à un excès de soufre. Ce dernier serait résulté de la réaction suivante qu'eût facilitée un abaissement de la température rendu possible par le voisinage des parois dans ces parties étroites du filon :

$$SH^2 + S_{x+1}Na^2 = 2SNaH + xS.$$

La pyrite, de son côté, s'est quelque peu altérée par son contact avec les salbandes devenues gypseuses.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur la variation rapide des atmosphériques au lever du soleil.* Note de M. **R. Bureau**, présentée par M. Ch. Maurain.

La chute rapide des atmosphériques observée au lever du soleil sur des ondes de l'ordre de 30 kc/s (10000^m) est une conséquence des modifications brutales imposées par le rayonnement solaire à la propagation des ondes qui proviennent des sources lointaines. J'en ai donné une preuve expérimentale en comparant les courbes atmosphériques de Paris, Tunis et Rabat, qui sont fréquemment identiques pendant les heures de nuit([2]).

La comparaison de ces courbes permet de déterminer sur chacune d'elles l'heure où commence l'action du soleil levant. J. Lugeon ([3]) détermine cette heure par l'examen d'une seule courbe et, partant de cette donnée,

---

([1]) H. Freeman, *Eng. and Mining Jour.*, 120, 1925, p. 973.

([2]) R. Bureau, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 69.

([3]) J. Lugeon, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 114.

calcule la hauteur des couches ionisées. Il n'est pas toujours facile de procéder ainsi à cette détermination, car on peut confondre les cassures dues à une modification rapide des sources avec les cassures dues à la propagation seule. Par contre, toute ambiguïté disparaît si l'on compare des courbes enregistrées en des localités où le lever du soleil a lieu en des heures différentes et s'il n'existe que des sources assez lointaines perceptibles aux deux localités, cas assez fréquent.

En appliquant la théorie de Lugeon aux heures ainsi trouvées par la comparaison des courbes de Paris, Tunis et Rabat, j'ai obtenu des hauteurs de 15 à 20^{km} pour la courbe ionisée, c'est-à-dire beaucoup trop basse. On s'explique cette discordance en remarquant que dans sa méthode de sondage vertical, Lugeon admet implicitement que les courbes d'atmosphériques sont modifiées brutalement au moment où les premiers rayons du soleil levant atteignent la couche ionisée *au zénith du récepteur*. Or, il n'y a pas de raison pour que le zénith du récepteur joue un rôle favorisé ; il est, au contraire, vraisemblable que la propagation des atmosphériques lointains n'est transformée que lorsque le soleil atteint la couche ionisée là où se réfléchissent les ondes, c'est-à-dire entre la source et le récepteur. Si la source est à l'Ouest du récepteur (les enregistrements goniométriques montrent que c'est très souvent le cas à Paris à la fin de la nuit), la chute de la courbe ne commencera que plus tard que ne le prévoit la théorie de Lugeon et les hauteurs calculées à l'aide de cette théorie seront trop basses. C'est bien ce que j'ai constaté.

L'heure où s'amorce la chute dépend donc, non seulement de la hauteur des couches, mais aussi de l'emplacement des sources et du nombre de réflexions entre la couche ionisée et le sol. Il en résulte que la connaissance de cette heure n'est pas suffisante pour mesurer la hauteur des couches. On peut cependant calculer une limite supérieure de cette hauteur en admettant que l'énergie parvient horizontalement au récepteur et en connaissant la direction des sources. Quelques hauteurs ainsi calculées donnent des valeurs vraisemblables, ce qui indiquerait que l'énergie des atmosphériques est localisée aux environs du plan horizontal.

Les enregistrements goniométriques de Saint-Cyr confirment ce qui précède; il arrive, en effet, fréquemment que plusieurs sources existent à la fin de la nuit dans des directions échelonnées du Sud à l'Ouest. La disparition matinale a lieu alors *successivement* dans les différentes directions en commençant par le Sud et en finissant par l'Ouest environ 45 minutes plus tard (décalage correspondant approximativement à des rayons horizon-

taux). Si l'action solaire se produisait au zénith, les disparitions seraient *simultanées*.

Quand la chute matinale se produit par étapes successives, la raison en doit être plus souvent recherchée dans l'existence simultanée de sources en différents azimuts que dans l'action successive de plusieurs régions ionisées. On voit donc que les courbes d'atmosphériques paraissent mieux convenir à une localisation des sources lointaines qu'à une détermination de la hauteur des couches ionisées.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Mesures magnétiques en Syrie.* Note de M. **Jean Chevrier**, présentée par M. Ch. Maurain.

Les observations en ces 24 stations ont été effectuées avec un théodolite boussole Brunner-Chasselon moyen modèle (n° 3) et une boussole d'inclinaison Chasselon moyen modèle (n° 1) prêtés par le Service géographique de l'Armée.

Les valeurs de la déclinaison ont été réduites à 1933,0 en utilisant les enregistrements magnétiques de l'Observatoire de Ksara. Le fonctionnement incertain de la balance et du bifilaire n'a pas permis de réduire les observations de l'inclinaison et de la composante horizontale. Les valeurs qui figurent dans le tableau ci-après sont donc pour ces deux éléments les valeurs observées en campagne.

A Kamechlié, Rakka et Souar, les emplacements des stations sont ceux de 1930 [1], ce qui a permis de calculer la variation séculaire de la déclinaison pour ces stations entre 1931 et 1932. (N. B. Toutes les déclinaisons mentionnées sont orientales.)

	Kamechlié.	Rakka.	Souar.
	° ′	° ′	° ′
1932,0	3.00,9	2.20,0	2.42,0
1931,0	2.58,4	2.17,6	2.39,6
Variation	2,5	2,4	2,4

Si pour définir la déclinaison au 1er janvier de chaque année, on prend comme il est habituel les moyennes horaires de décembre et de janvier, on trouve pour l'Observatoire de Ksara :

	° ′	Var.
1933,0	1.32,0	3′6
1932,0	1.28,6	2′0
1931,0	1.26,0	

[1] *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 977.

Il semble donc que de 1931 à 1932, la variation de la déclinaison ait été, dans l'Est des territoires sous mandat, légèrement plus élevée que dans la région côtière.

Stations.	Lat. Nord.	Long. Est Gr.	Décl. Orient.	Inclin.	Comp. hor.
	° '	° '	° '	° '	g
Ain Arouss	36.46,2	38.56,4	2.51,8	51.53,6	0,27209
Amouda	37.05,7	40.55,5	3.02,8	52.46,8	0,26996
Bessireh	35.06,3	40.25,8	2.38,2	50.05,3	0,28703
Borne J 17	36.11,8	40.42,9	3.03,5	51.36,6	0,27490
Cheddadi	36.02,0	40.44,9	2.51,7	51.16,6	0,27620
Derbissyé	37.03,7	40.38,6	3.02,0	52.41,9	0,27036
Djebail	34.06,6	35.38,6	1.09,3	48.24,3	0,28576
El Howa	36.30,3	39.11,0	–	–	0,27498
Hassetché	36.31,3	40.44,9	3.02,6	51.49,6	0,27314
Jeramana	34.28,8	36.21,5	1.41,2	47.36,2	0,28731
Jourdain	33.17,0	35.46,2	1.34,0	46.58,8	0,28731
Kamechlié	37.03,0	41.13,7	3.05,0	52.46,0	0,27045
Kartaba	34.05,8	35.50,2	1.44,0	48.13,7	0,28752
Merdjayoun	33.22,3	35.34,0	1.28,3	47.13,6	0,28851
Merkada	35.42,4	40.46,1	2.44,0	50.46,5	0,27741
Moureibet	36.06,7	38.05,2	2.23,7	–	0,27382
Rakka	35.56,7	39.00,6	2.23,8	50.53,1	0,27673
Ras el Ain	36.50,3	40.04,2	2.52,5	52.25,0	0,27151
Safeh	36.44,6	40.09,6			0,27270
Souar	35.30,1	40.39,4	2.46,0	50.39,2	0,27883
Tell Djeben	35.15,0	40.30,2	2.46,1	50.05,7	0,28045
Tell Tuem	36.40,4	39.33,2	2.54,9	52.01,4	0,27225
Terme Nord	36.43,2	40.45,0	3.00,8	52.11,5	0,27296
Terme Sud	86.36,4	40.46,3	3.00,3	51.59,8	0,27277

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Variation de la composante horizontale autour des journées de calme magnétique.* Note de M. **L. Éblé**, présentée par M. Ch. Maurain.

Pour certaines études de magnétisme terrestre, notamment sur la variation diurne, on est amené à considérer à part les jours où l'état magnétique est le plus calme, c'est-à-dire ceux où les courbes enregistrées par le magnétographe présentent l'aspect le plus continu. Les cinq jours les plus calmes de chaque mois sont choisis d'après l'ensemble des enregistrements du monde entier. Il se trouve que ceux-ci tombent en général aux dates où la composante horizontale H passe par de fortes valeurs par rapport à la

moyenne du même mois. Ceci ne doit pas être fortuit et nous a conduit à étudier la répartition des valeurs moyennes quotidiennes de H autour des jours reconnus calmes d'après l'aspect des courbes.

Cette étude a été faite sur les données du Val-Joyeux (Seine-et-Oise) en prenant les différences de H d'un jour au suivant pendant les trois jours qui précèdent et les trois jours qui suivent chacun des jours calmes, puis formant mois par mois les moyennes des cinq suites ainsi obtenues. On peut ensuite les grouper par mois de même nom ou par années au cours d'un espace assez long, un cycle solaire par exemple; nous avons envisagé les onze années 1921 à 1931.

Voici les moyennes générales des différences, exprimées en γ ($\gamma = 0,00001$ C. G. S.) :

$H_{-2}-H_{-3}$.	$H_{-1}-H_{-2}$.	H_0-H_{-1}.	H_1-H_0.	H_2-H_1.	H_3-H_2.
+1,0	+1,2	+2,4	+1,7	−3,0	−2,1

Le fait important est le changement de signe qui se présente, non pas entre les journées (0) et (1), mais entre les journées (1) et (2) : la composante horizontale continue en moyenne à croître après le jour calme, puis décroît le surlendemain, quelquefois même un jour plus tard. Cette forme est générale et les signes se retrouvent dans le même ordre presque sans exception tant sur les moyennes mensuelles que sur les moyennes annuelles, mais la grandeur des différences est en relation avec la position du mois dans l'année et la position de l'année dans le cycle solaire.

Nous avons examiné la forme des différences analogues entre les valeurs de la composante verticale; on trouve :

$Z_{-2}-Z_{-3}$.	$Z_{-1}-Z_{-2}$.	Z_0-Z_{-1}.	Z_1-Z_0.	Z_2-Z_1.	Z_3-Z_2.
−0,5	−0,4	−1,0	−0,6	+0,6	+0,5

On voit que le phénomène est inverse : la composante verticale décroît autour du jour calme jusqu'au lendemain inclusivement.

Enfin nous nous sommes demandé ce qui pouvait se passer dans l'hémisphère Sud. Le phénomène est semblable : les trois années (1928-1930) d'observations à Christchurch (Nouvelle-Zélande), dont nous pouvions disposer, manifestent les différences moyennes :

$H_{-2}-H_{-3}$.	$H_{-1}-H_{-2}$.	H_0-H_{-1}.	H_1-H_0.	H_2-H_1.	H_3-H_2.
+0,7	+2,5	+3,2	+1,3	−5,3	−3,0

Ce fait peut s'expliquer par l'hypothèse suivante : les courants de la

haute atmosphère dont les variations brusques sont la cause des perturbations produisent avec des vitesses inégales deux effets secondaires : une certaine agitation magnétique précédant la phase principale de la perturbation et une diminution rapide de la composante horizontale. On peut supposer que le premier provient immédiatement des courants extérieurs, tandis que le second résulte d'une induction dans la masse de la Terre.

PHYSIQUE COSMIQUE. — *Nouvelle méthode pour la détermination directe de la répartition angulaire naturelle des rayons cosmiques.* Note de M. **L. Tuwim**, présentée par M. Jean Perrin.

1. *Introduction.* — La répartition angulaire des rayons cosmiques n'a été mesurée directement jusqu'à présent qu'avec la chambre de Wilson ou par les coïncidences entre des tubes-compteurs éloignés. Ces deux méthodes ne mesurent pas la répartition de la totalité des rayons cosmiques, car elles sélectionnent les rayons les plus pénétrants. La répartition totale des rayons cosmiques a été mesurée avec un tube-compteur en comparant le nombre de chocs en positions verticale et horizontale. Mais cette détermination n'était possible qu'en supposant *a priori* que le flux des rayons cosmiques varie exponentiellement selon le chemin parcouru dans l'atmosphère. La raison de la nécessité d'une hypothèse de ce genre réside dans l'impossibilité de la détermination détaillée d'une courbe moyennant seulement deux mesures. Avec la nouvelle méthode que nous proposons ici on obtient un nombre suffisant de données expérimentales pour la détermination du flux en fonction de la distance zénithale, sans avoir recours à des hypothèses, en faisant des mesures avec un système de tubes-compteurs.

2. *Principe de la méthode.* — Nous avons remarqué que la répartition anisotrope des rayons cosmiques doit déterminer en plus de l'effet produit par la rotation d'un tube-compteur, un autre effet directionnel, dépendant de la longueur du tube, son axe restant fixe. Considérons pour cela un faisceau parallèle de rayons cosmiques. Si ce faisceau est parallèle à l'axe d'un tube-compteur, alors le nombre de rayons qui le traversent est constant quelle que soit la longueur de celui-ci. Si ce faisceau est perpendiculaire à l'axe, alors le nombre de rayons varie proportionnellement à la longueur du tube. On peut donc, du caractère de variation du nombre de rayons avec la longueur d'un tube-compteur déduire la direction des rayons sans tourner l'appareil.

La méthode proposée ici utilise simultanément les deux effets en faisant tourner un système de tubes-compteurs différents. Ainsi l'on peut en mesurant avec un grand nombre de tubes en un grand nombre de positions obtenir les données expérimentales suffisantes pour obtenir ainsi avec un degré quelconque de précision la répartition angulaire des rayons cosmiques.

3. *Mesures.* — Dans l'observatoire de rayons cosmiques décrit précédemment (¹) nous avons obtenu avec cinq tubes-compteurs remplis d'air à 10^{cm} Hg les résultats suivants :

r cm	2,0	2,0	1,5	1,5	1,3
l cm	12,0	4,0	14,0	6,0	8,0
N(0°)	57,5	23,9	35,1	21,7	20,6
N(90°)	67,3	24,1	44,2	25,0	24,8

N(α) est le nombre total de chocs dans un tube-compteur de rayon r et longueur l, dont l'axe forme l'angle α avec la verticale. Chaque valeur du tableau est le résultat de 4 mesures à 100 chocs chacun. Ensuite nous avons transporté les tubes-compteurs dans une salle souterraine à 12^{m} de profondeur. D'après les observations faites dans cette salle avec des tubes protégés par 10^{cm} de plomb nous estimons comme valeur provisoire l'effet de 0 à $1/5^{e}$ de la valeur de N(90°) à la surface.

En appliquant la méthode du paragraphe précédent nous obtenons les valeurs suivantes du flux $\rho(\theta)$ (nombre de rayons cosmiques ionisants et non simultanés par centimètre carré par minute et dans l'unité d'angle solide ayant sa distance zénithale comprise entre θ et $\theta + d\theta$, l'azimut entre φ et $\varphi + d\varphi$ et traversant 1^{cm^2} perpendiculaire à ces rayons).

θ	0°.	15°	35°.	55°.	75°.	90°.
$\rho(\theta)$	0,4	0,4	0,4	0,13	0	0

Les valeurs du flux sont du même ordre de grandeur que celles qu'on obtiendrait en supposant que le flux est une exponentielle où figure en exposant le coefficient d'absorption des rayons cosmiques. Ainsi :

1° La méthode proposée ici donne des résultats raisonnables même avec des mesures faites seulement dans les positions verticale et horizontale et avec seulement 5 tubes-compteurs et 4000 chocs comptés au total ;

2° On peut déduire des mesures avec des tubes-compteurs sans avoir recours à des hypothèses des valeurs absolues, mesurées directement au

(¹) L. Tuwim, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 950.

même degré que le nombre de paires d'ions par cm^3/sec avec une chambre d'ionisation;

3° Ces valeurs donnent, sous une forme simple (flux), la répartition angulaire des rayons cosmiques dans l'atmosphère à l'entrée des parois du tube-compteur;

4° Les rayons ionisants qui déclenchent la décharge à l'intérieur du compteur sont bien ceux dont la répartition anisotrope a été observée par différentes méthodes avant celle présentée ici.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Obtention par greffe d'un haricot vivace.* Note de M. **C.T. Popesco**, présentée par M. P.-A. Dangeard.

Au cours d'expériences de greffage réalisées à Rennes en 1926 et 1927, entre diverses légumineuses, avec les conseils de M. L. Daniel, j'avais remarqué que la vie était tantôt abrégée, tantôt prolongée ([1]).

En présence de ce dernier fait qui s'était manifesté avec une intensité plus marquée dans des greffes de Haricots (*Phaseolus vulgaris*) avec le *Desmodium canadense*, je me suis demandé si, par des greffages appropriés, je pourrais arriver à transformer le Haricot annuel en plante vivace par sa greffe avec le *Desmodium canadense* qui est vivace par ses parties souterraines.

J'ai donc, depuis 1928 jusqu'à ce jour, à Bucarest, dans les jardins d'expériences de l'Institut botanique, poursuivi cette étude chaque année et greffé le *Desmodium* sur les Haricots de Soissons à rames, ou inversement, le Haricot de Soissons sur le *Desmodium*; comparativement dans les mêmes conditions de milieu, étaient cultivés, les témoins appartenant aux deux espèces associées.

Chez les Haricots greffés sur *Desmodium* la floraison ainsi que la maturation des fruits et des graines furent *retardées* de 20 à 30 jours par rapport à celles des témoins. La forme et le poids des graines subirent des modifications d'intensité relative variable; 100 graines des Haricots greffés pesaient 81^g en moyenne tandis que 100 graines des témoins pesaient en moyenne 105^g.

Les tiges des Haricots greffés restèrent bien vivantes jusqu'à la fin d'octobre ou le début de novembre quand celles des témoins étaient déjà mortes depuis plusieurs semaines. Cette augmentation de la durée de la vie

([1]) Constantin T. Popesco, *Revue bretonne de Botanique*, 25, 1930, p. 1.

existait à la fin chez les types greffés sur *Desmodium* et chez ceux qui servaient de support à celui-ci.

Au début de novembre, je coupai, à 10^{cm} environ au-dessus du bourrelet les tiges des épibiotes ou greffons, tant Haricots que *Desmodium*. Des greffes, je fis deux lots : le premier fut laissé en place dans la terre et couvert de feuilles pour le protéger du froid; le second, composé de greffes mises en pots, fut transporté dans une serre froide, à une température qui oscilla pendant l'hiver entre 0° et + 5°.

L'hiver de 1928-1929 fut très dur en Roumanie. Au printemps suivant, je constatai que tous les Haricots restés en place étaient complètement morts ainsi que les *Desmodium* greffés sur eux.

Au contraire, les exemplaires mis en serre résistèrent parfaitement.

Les *Desmodium* entrèrent les premiers en végétation, en février-mars. Les uns des épibiotes de cette espèce, placés sur Haricot de Soissons, poussèrent de la fin de mars en mai, avec un retard plus ou moins marqué suivant les greffes.

Les Haricots de Soissons, épibiotes ou hypobiotes par rapport au *Desmodium*, se développèrent du 1er au 20 mars, en avance sur les témoins correspondants. Chez les épibiotes, les pousses se montrèrent au nœud d'insertion des feuilles primordiales; chez les hypobiotes, soit sur ce même nœud, soit en divers points de la racine devenue pivotante, tuberculeuse et *vivace*.

La floraison des épibiotes Soissons, la formation des gousses, leur maturation et celle des graines fut, comme chez les exemplaires greffés dont ils dérivaient, retardées de 20 à 30 jours. Ces transformations spécifiques diverses se maintiennent depuis quatre ans sur les pieds vivaces obtenus en 1928.

J'ai recueilli en 1928 et semé en 1929 des graines des Haricots devenus vivaces et à maturation tardive. J'ai obtenu des plantes qui sont elles-mêmes vivaces et qui mûrissent leurs graines de 20 à 30 jours plus tard que les témoins appartenant à la race primitive. A la fin de la végétation, je laissai en terre un certain nombre de pieds qui gelèrent progressivement pendant l'hiver et chez lesquels les racines résistèrent plus longtemps en finissant par périr. Les autres pieds eurent leur tige coupée à un décimètre environ au-dessus du sol et furent mis en pots; les unes furent placées dans une cave et les autres en serre froide pour les préserver du froid.

Au printemps suivant, ils donnèrent de nouvelles pousses, et quelques-uns d'entre eux furent même plus vigoureux et plus productifs que les des-

cendants des témoins, et il en a été de même depuis. A chaque printemps, des pousses nouvelles naissent sur la partie supérieure de la racine pivotante, tuberculeuse, au nombre de 3, 4, 5 ou 6. Ainsi le Haricot de Soissons à rames, au lieu de rester unitige comme les témoins, est devenu multitige, tant chez les exemplaires primitivement greffés et transformés que chez leurs descendants.

De ces expériences, que je me propose de poursuivre, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Le *Desmodium canadense*, *vivace* par ses organes souterrains, greffé dans les conditions ci-dessus indiquées sur le Haricot de Soissons à rames, *annuel*, a modifié celui-ci, *directement* et *spécifiquement*, dans ses rythmes de développement, en le rendant *vivace* et *tardif*;

2° Les descendants du Haricot devenu vivace et tardif ont conservé les caractères acquis par leur ancêtre greffé ; ils sont eux-mêmes *vivaces* et *tardifs*. L'influence du *Desmodium* s'est donc exercée *simultanément* sur son assscié et sur sa descendance.

PHYSIOLOGIE. — *Réfraction statique de l'œil des Céphalopodes.* Note de Mlle **M.-L. Verrier**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

La réfraction et le processus accommodateur de l'œil des Céphalopodes ont fait l'objet de plusieurs travaux dont les conclusions ne concordent pas, D'après Beer (1), les Céphalopodes sont myopes; selon Hess (2), ils sont hypermétropes ou emmétropes; suivant Heine (3), ils sont emmétropes ou faiblement myopes. Plus récemment, Alexandrowicz (4), reprenant les travaux précédents, étudie le processus accommodateur sans auparavant mesurer la réfraction statique; la théorie qu'il émet de l'accommodation ne semble convenir qu'à des yeux normalement myopes.

Au cours d'un séjour récent au Laboratoire Arago, de Banyuls-sur-Mer, j'ai mesuré la réfraction statique de l'œil de douze Céphalopodes, parmi lesquels six Seiches (*Sepia officinalis* L.), quatre Elédones (*Eledone Aldrovandi* Rafin.) et deux Poulpes (*Octopus vulgaris* Lamarck). J'ai employé deux procédés d'observation :

---

(1) Th. Beer, *Arch. f. ges. Physiol.*, 67, 1897, p. 541-586.
(2) C. Hess, *Gesichtssinn. Handbuch d. vergl. Physiol.*, 4, 1913, p. 555-840.
(3) L. Heine, *Med. Naturwiss. Archiv*, 1, 1907.
(4) J.-S. Alexandrowicz, *Arch. Zool. expl.*, 66, 1927, p. 71-134.

1° La méthode de Cuignet, dite méthode de l'ombre pupillaire, couramment utilisée en ophtalmologie humaine, et que les auteurs cités plus haut ont généralement appliquée aux yeux des Céphalopodes.

2° J'ai remplacé le pôle postérieur de l'œil, et, par suite, la portion sensible de la rétine, par un écran mobile, de manière à pouvoir mesurer, à l'aide d'un système de vis approprié à quelle distance du cristallin une image se forme avec le maximum de netteté. Ce procédé m'a déjà donné des résultats utiles dans l'étude des yeux des Poissons.

Toutes les observations ont été faites sur des individus très lentement anesthésiés à l'éther ou au chloroforme, ou sur des individus décapités.

Le procédé de l'ombre pupillaire ne permet ici, à cause de la faible luminosité du fond de l'œil, qu'une approximation à peine supérieure à une dioptrie. Dans tous les cas, j'ai constaté une hypermétropie qui, chez la Seiche, atteint en moyenne 6 à 7 dioptries; chez l'Élédone, 6 dioptries; chez le Poulpe, 8 à 9 dioptries. Dans tous les cas, également, cette hypermétropie se complique d'un astigmatisme hypermétropique composé. Toutes ces mesures ont été faites sous l'eau. A l'air, j'ai constaté une myopie très prononcée, dont l'étude n'offre évidemment qu'un intérêt des plus minimes quand il s'agit de Céphalopodes. De plus, ces mesures ont été pratiquées sur des yeux intacts : un léger traumatisme peut, en effet, par suite des contractions consécutives des parois oculaires, modifier temporairement le chiffre de l'hypermétropie; c'est ainsi que chez une Éledone, la réfraction qui, normalement, mesurait 6 dioptries, n'atteignait plus que 3 dioptries après section de la lame irienne. Hess a, de plus, insisté sur l'action sensiblement concordante de divers agents chimiques (alcaloïdes). Cette sensibilité des parois oculaires aux irritations extérieures permet peut-être d'expliquer, au moins en partie, les divergences des conclusions des auteurs précédemment cités, et peut donner d'utiles indications pour une étude ultérieure des processus accommodateurs.

L'étude des images formées sur un écran mobile remplaçant la rétine donne des résultats sensiblement moins précis que ceux obtenus par le procédé de Cuignet ; cependant, elle en constitue une vérification expérimentale indiscutable, au moins en ce qui concerne le signe de la réfraction. Ici, en effet, n'interviennent comme appareils dioptriques que le cristallin et la cornée, mais, on sait que, dans le cas des Vertébrés aquatiques, et aussi dans celui des Céphalopodes, seul le cristallin est à considérer; cornée, humeur aqueuse, corps vitré, dont l'indice de réfraction de la substance propre est sensiblement égal à celui de l'eau, sont pratiquement négligeables.

Dans tous les cas, j'ai constaté chez les Seiches, Poulpes et Élédones qu'une source lumineuse à contours nettement définis donne une image précise à une distance cristallin-écran supérieure à la distance normale cristallin-rétine; cela sous l'eau, car, dans l'air, la distance cristallin-écran est très nettement inférieure à la distance normale cristallin-rétine. Ainsi, chez une Seiche dont la distance du pôle postérieur du cristallin à la rétine était normalement de 8^{mm}, l'écran a dû être placé à 12^{mm} dans l'eau et à $2^{mm},2$ dans l'air. Chez une Élédone dont la longueur cristallin-rétine était de 6^{mm}, la longueur cristallin-écran a atteint 10^{mm} dans l'eau et 2^{mm} dans l'air.

Ces constatations confirment l'existence d'une hypermétropie statique très accusée sous l'eau. C'est le cas des yeux des Téléostéens et des yeux des Sélaciens, ainsi que de précédentes mesures me l'ont montré; ce serait aussi le cas des Batraciens d'après Rochon-Duvigneaud. De même, dans tous ces groupes, le cristallin est sensiblement sphérique. Cette forme atténue, sans la supprimer, l'hypermétropie due à la différence d'indices de réfraction de l'eau et de la substance propre du cristallin; et, bien qu'elle ne permette que la construction d'images défectueuses elle est encore celle qui convient le mieux à un cristallin de Batracien aquatique, de Poisson et Céphalopode.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude expérimentale de la digestion chez les Sélaciens.* Note de M. **Henri Beauvalet**, présentée par M. F. Mesnil.

L'étude anatomique et histologique du tube digestif des Sélaciens, et en particulier de *Scyllium canicula*, a fait l'objet d'un certain nombre de travaux dont les principaux sont dus à A. Pilliet [1] et E. Yung [2]. Il résulte de ces différentes observations que l'estomac de *Scyllium* est constitué par deux portions : l'une antérieure, renflée, tapissée par de nombreuses glandes gastriques; l'autre, ayant la forme d'un tube allongé, dont l'épithélium est constitué uniquement par des cellules cylindriques, sans glandes gastriques. La portion de l'intestin comprise entre le pylore et l'origine de la valvule spirale, et cette formation elle-même, sont revêtues par un épithélium à cellules cylindriques et à cellules muqueuses plus rares. Les canaux choléodoque et pancréatique viennent déboucher à mi-distance environ entre le pylore et la valvule spirale.

---

(1) *Bull. Soc. Zool. de France*, 10, 1885, p. 283-308.

(2) *Arch. Zool. exp. et gén.*, 3e série, 7, 1899, p. 121-201.

C. F. Krukenberg (¹), étudiant dans plusieurs mémoires la digestion des Poissons, admet que, chez les Sélaciens, l'estomac tout entier sécrète de la pepsine. C'est également l'avis de Richet (²) et de son collaborateur Mourut (³); mais ces auteurs cherchent surtout à préciser les conditions chimiques nécessaires à la digestion gastrique. Combattant l'opinion de Krukenberg, Yung [(⁴) et (⁵)] localise uniquement la sécrétion peptique à la portion dilatée de l'estomac.

J'ai repris cette étude en réalisant la digestion *in vitro* avec des macérés chloroformiques provenant d'une dizaine de *Scyllium canicula*. Elle a porté sur la fibrine, l'amidon et l'huile d'olive; elle a été effectuée à la température de 18° environ et a duré 24 heures dans tous les cas.

Le macéré chloroformique de la portion antérieure de l'estomac a opéré la digestion de la fibrine jusqu'aux stades des albumoses et des peptones, en milieu acide seulement; il a été sans action sur la fibrine et l'huile d'olive.

Qu'il s'agisse de la portion postérieure de l'estomac ou du segment intestinal compris entre le pylore et la valvule spirale, le macéré chloroformique a les mêmes propriétés en milieu alcalin : digestion de la fibrine jusqu'aux peptones, saccharification de l'amidon, émulsion et saponification des graisses.

Les macérés de la valvule spirale et du rectum, quelle que soit l'acidité ou l'alcalinité du milieu, n'ont aucune action sur la fibrine, l'amidon et l'huile.

L'anatomie et la physiologie des glandes digestives annexes ont été relativement peu étudiées. Krukenberg (¹) admet que le pancréas digère les diverses catégories d'aliments et que le foie est dépourvu de toute action digestive. Ch. Richet pense, au contraire, que le pancréas de *Scyllium* est incapable de digérer les protéides, mais cet auteur ne parle pas du rôle du foie dans la digestion.

J'ai réalisé, expérimentalement et dans les mêmes conditions que précédemment, les digestions pancréatique et hépatique.

Le macéré pancréatique, sans action sur la fibrine, ne digère que l'amidon et les graisses; ces réactions sont d'ailleurs inconstantes.

(¹) *Untersuch. Phys. Inst. Heidelberg*, 2, 1879, p. 385-401.

(²) *Comptes rendus*, 86, 1878, p. 676-679.

(³) *Comptes rendus*, 90, 1880, p. 879-881.

(⁴) *Loc. cit.*

(⁵) *Comptes rendus*, 126, 1898, p. 1885-1887.

Le macéré hépatique, ainsi que la bile obtenue après ponction de la vésicule biliaire, digèrent la fibrine jusqu'aux peptones, saccharifient l'amidon et saponifient les graisses.

En résumé, les expériences précédentes nous montrent que la valvule spirale est dépourvue de tout pouvoir digestif.

Alors que la portion dilatée de l'estomac digère les protéides à la manière de la pepsine, la partie cylindrique du même organe, ainsi que la région antérieure de l'intestin, peptonisent la fibrine en milieu alcalin, digèrent l'amidon et saponifient les graisses. Ces derniers résultats sont à rapprocher de ceux obtenus chez les Poissons sans estomac [1] où le ferment protéolytique du tube digestif agit comme la trypsine.

Quant au foie, cet organe se comporte physiologiquement comme un hépato-pancréas, alors que le pancréas lui-même ne digère pas les protéides. Il semble exister ainsi deux glandes pancréatiques dont la structure et le rôle méritent une étude ultérieure.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la réserve alcaline du sang des poissons.* Note de M. **Fontaine** et Mme **Boucher-Firly**, présentée par M. L. Joubin.

Les dosages de gaz carbonique total que nous avons effectués ont porté sur le plasma obtenu par centrifugation du sang préalablement oxalaté et recueilli sous huile de vaseline.

Nos résultats, obtenus par la méthode de Haldane, expriment le nombre de centimètres cubes de CO^2 (à 0° et 75^{cm} de mercure) dégagé par 100^{cm^3} de plasma. Ces chiffres sont donc légèrement supérieurs à ce qu'on est convenu d'appeler la réserve alcaline, puisqu'ils expriment le gaz carbonique combiné (R. A.) + le gaz carbonique libre. Mais le sang des poissons étant toujours alcalin, cette dernière portion est très faible et nos conclusions, basées sur des différences très nettes, s'appliquent aussi bien à la réserve alcaline qu'à la teneur en gaz carbonique total.

---

[1] H. Beauvalet, *C. R. des séances Soc. de Biologie*, **112**, 1933, p. 640.

I. — *Poissons marins.*

		cm³
Sélaciens.	*Scylliorhinus canicula*	**6,40** (¹)
	Raia clavata	5,92
Téléostéens.	*Motella tricirrata*	8,66
	Merlangus pollachius	12,91
	Gadus luscus	14
	Labrus berggylta	**12,10**
	Conger vulgaris	**13,2**
	Anguilla vulgaris	**13,5**

II. — *Poissons potamotoques* (pêchés en eau douce).

Cyclostome :	*Petromyzon marinus*	**20**
Téléostéen :	*Alosa vulgaris*	**25,5**

III. — *Poissons d'eau douce.*

Téléostéens.	*Cyprinus carpio*	**41,4**
	Tinca vulgaris	35,7
	Esox lucius	37,4
	Anguilla vulgaris	**40**

De ces chiffres, on peut conclure :

1° Parmi les poissons marins, la réserve alcaline du sang des Téléostéens (poissons à squelette osseux) est toujours plus élevée que celle des Sélaciens (poissons à squelette cartilagineux) (²).

Chez les poissons potamotoques, l'alose possède également une réserve alcaline plus élevée que la lamproie marine qui, de tous les poissons pêchés en eau douce, présente la réserve alcaline la plus basse.

La teneur en CO^2 total du sang paraît donc en rapport avec l'état d'ossification du squelette. Elle est, chez les Cyclostomes et les Sélaciens, sensiblement plus basse que chez les Téléostéens, à condition toutefois de comparer des poissons pêchés dans le même milieu, soit en eau douce, soit en eau de mer.

(¹) Les chiffres en caractères gras constituent des moyennes. Tous nos chiffres, ainsi que la bibliographie relative à cette question, seront publiés dans un prochain Mémoire.

(²) Déjà Collip (*Journ. Biol. Chem.*, 44, 1920, p. 343) avait remarqué que la teneur en gaz carbonique du sang de l'Elasmobranche *Squalus sucklii* et de l'holocéphale *Hydrolagus colliei* est relativement très basse.

2° En effet, les poissons d'eau douce présentent une réserve alcaline beaucoup plus élevée que celle des poissons marins.

Les poissons potamotoques (aloses et lamproies pêchées au début de leur montée dans nos eaux douces) possèdent une réserve alcaline intermédiaire entre celle des poissons marins et celle des poissons d'eau douce.

Une même espèce, l'anguille, suivant qu'elle est pêchée en eau de mer ou en eau douce, présente une réserve alcaline très différente [presque triple (1) en eau douce de ce qu'elle est en eau de mer].

Rappelons que Duval et Portier (2) ont montré antérieurement que le sang des invertébrés d'eau douce est beaucoup plus riche en gaz carbonique que celui des invertébrés marins.

Nos résultats étendent donc ces conclusions aux Vertébrés aquatiques et montrent qu'elles s'appliquent à une même espèce, l'anguille, suivant qu'elle vit dans l'un ou l'autre de ces milieux.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une forme d'élimination de l'acide urique.* Note (3) de M. **Maurice Rangier**, présentée par M. A. Desgrez.

J'avais démontré (4) que l'acide urique était éliminé par l'urine sous forme d'uréide complexe, se dissociant sous l'influence de l'hyposulfite de cuivre, en milieu rendu alcalin par le carbonate de sodium, pour donner naissance à de l'urate monocuivreux insoluble, et à un dérivé organique du cuivre soluble dans l'eau et de constitution chimique inconnue. Dans cette dissociation, il y a constamment scission du complexe urique dans un rapport déterminé, 2/3 du cuivre entrant en jeu dans la réaction sont précipités sous forme d'urate cuivreux; 1/3 est solubilisé par

(1) Rapport assez approximatif, car, d'après des recherches en cours, il semble bien que la réserve alcaline du sang varie, chez l'anguille d'eau douce, assez notablement suivant l'âge.

(2) Duval et Portier, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1594.

(3) Séance du 1er mai 1933.

(4) *Bulletin de la Société de Chimie biologique*, 1924, p. 935 et 971.

le radical de conjugaison. Le complexe urique étant un dérivé conjugué, le radical de conjugaison ou copule a pour but de solubiliser l'acide urique et de faciliter ainsi son élimination. Les efforts que j'ai faits pour isoler la copule sous la forme de sel de cuivre étaient restés sans résultats.

Or le charbon animal lavé ou les noirs décolorants lavés possèdent la propriété de fixer par adsorption l'uréide. En agitant l'urine avec du noir, on peut ainsi lui enlever tout l'acide urique qu'elle contient et la presque totalité de l'urochrome. Le noir est ensuite lavé et essoré à la trompe.

Les lessives alcalines diluées (ammoniaque, soude, potasse) libèrent l'uréide et l'urochrome adsorbés par le noir. Par évaporation d'une solution ammoniacale d'épuisement du noir, il se forme un précipité d'urate acide d'ammonium qui se sédimente. On évapore à sec; on reprend par l'eau et l'on filtre pour enlever l'urate acide d'ammonium. Par évaporation la liqueur filtrée donne des cristaux prismatiques se groupant en faisceaux arborescents, colorés en jaune par l'urochrome.

Ces cristaux représentent la copule ou radical de conjugaison, ils ont pris naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'uréide adsorbé par le noir. Ils ne préexistaient pas, en effet, dans l'urine initiale, car, si l'on reprend par l'eau et si l'on décolore une deuxième fois par le noir, on obtient, par évaporation, les mêmes cristaux décolorés.

De plus, ces cristaux dissolvent l'hydrate de cuivre en donnant une coloration bleue et, par évaporation de la solution, on obtient de fines aiguilles bleues. Ces cristaux s'identifient, à l'analyse, avec le glycocolle.

L'acide urique est donc éliminé par l'urine, sous forme d'un derivé conjugué avec le glycocolle qui a pour but de le solubiliser dans le milieu aqueux urinaire et de faciliter ainsi son élimination.

HYGIÈNE. — *Sur les appareils étudiés et employés à Noisiel depuis 1875 pour obtenir l'abaissement de la température de l'air et en même temps le débarrasser des poussières.* Note de M. **Gaston Menier**, présentée par M. Charles Richet.

1. *Refroidissement de l'air.* — Nous avons cherché depuis longtemps les moyens de rafraîchir le milieu où travaillent mes ouvriers.

Nous avons d'abord fait passer l'eau dans des serpentins qui absorbaient une grande partie de la chaleur apportée; puis pour simplifier nous avons fait passer de l'air sur des surfaces d'eau et nous avons remarqué que l'humidité dont pouvait se charger cet air n'avait pas de conséquences nuisibles parce qu'il arrivait dans une enceinte plus chaude et qu'alors il n'y avait pas condensation.

Nous avons établi ensuite, avec Charles Tellier, différents appareils produisant du froid, notamment des appareils à ammoniaque, à acide sulfureux, à acide carbonique, à chlorure de méthyle et à compression d'air par le système Giffard. Ce dernier système était intéressant parce qu'il écartait les agents chimiques que nous venons d'indiquer, mais il avait l'inconvénient de faire du givre et de la neige.

Nous fîmes alors appel au système Garlandat qui faisait courir l'eau froide sur une tôle perforée de trous au-dessous de laquelle l'air était chassé par un puissant ventilateur qui traversait cette plaque perforée en assurant ainsi un meilleur contact avec l'eau fraîche.

Enfin, pour simplifier encore nos installations, nous avions placé sur l'enveloppe des ventilateurs des tuyères qui lançaient l'eau froide sur les ailes de leurs hélices et de ce brassage, encore plus accentué entre l'eau et l'air, nous obtenions un échange beaucoup plus rapide et beaucoup plus complet.

2. *Purification de l'air.* — En examinant l'effet de ces appareils d'échange en surface, puis de l'appareil Garlandat, dans lequel l'air des ventilateurs venait en contact en léchant ou en traversant une mince couche d'eau, nous avions remarqué que la plus grande partie des poussières se trouvaient happées à ce contact. Cet air refroidi est ensuite envoyé dans des ateliers contenant environ 700 ouvrières; il traverse encore des ventilateurs

à injection qui le rafraîchissent et en même temps le purifient en le débarrassant de ses poussières, ainsi que de ce qui provient des échanges respiratoires du personnel et de la combustion des brûleurs à gaz employés pour le cachetage à la cire des enveloppes.

Le refroidissement de l'air, ainsi que son lavage ont donc reçu à Noisiel une consécration industrielle à ce double point de vue fort important.

C'est cette idée ancienne que nous avons reprise dans la démonstration de notre appareil destiné à réaliser la captation des gaz et en même temps des microbes, tels que le *Bacillus prodigiosus* qu'il a éliminé victorieusement.

A $16^h 5^m$ l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $16^h 20^m$.

E. P.